

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

**Studium forem a izotopového složení Pb ve vzorcích uhlí
na vybraném profilu z Mostecké pánve**

**Speciation and isotopic composition of lead in coal
samples from a selected profile of the Most Basin**

Diplomová práce

Bc. Hana Semíková



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.

Praha 2010

Abstrakt

Uhlí je významným energetickým zdrojem a obsahuje většinu prvků periodické tabulky. Při spalování uhlí dochází k jejich uvolnění, které může vést k environmentálním problémům. Některé z těchto prvků jsou považovány za velmi nebezpečné pro zdraví lidí, živočichů a ekosystémů. Pro předcházení vzniku nežádoucích environmentálních jevů spojených s využitím uhlí je důležitá znalost koncentrace a formy výskytu prvků v uhlí. Jedním z rizikových prvků v uhlí je olovo. Obsahem této práce je zjištění koncentrace olova a jeho izotopového složení současně s určením výskytu forem olova v uhlí. K určení koncentrace a izotopových poměrů olova byla použita metoda ICP-MS, celkem bylo analyzováno 62 vzorků hnědého uhlí. Ke zjištění forem výskytu olova v uhlí byla použita metoda selektivní extrakční analýzy BCR provedená na 9 vzorcích hnědého uhlí. Koncentrace olova v uhlí byly naměřeny v rozmezí $0,25 - 78,84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Tyto koncentrace odpovídají průměrným hodnotám koncentrace olova ve většině uhlí. Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se ve vzorcích hnědého uhlí pohyboval v rozmezí $1,169 - 1,219$. Izotopový poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ byl naměřen v intervalu $2,047 - 2,093$. Izotopové složení olova bylo ve vzorcích hnědého uhlí ovlivněno horninami, jejichž izotopové složení odpovídá izotopovému složení moldanubických granitů, terciérních vulkanitů a hydrotermálních galenitů. Hlavní formy výskytu olova v hnědém uhlí byly zjištěny v residuální frakci a ve frakci nevytlučené, která představuje silikátové minerály.

Summary

Coal is one of the major energy sources in the world and contains most of the elements from the periodic table. During combustion of coal these elements are released and redistributed. This may lead to environmental problems. Some of these elements are considered to be very dangerous for human and animal health and ecosystems. The knowledge of concentration and speciation of elements in coal is important for the prevention of the adverse environmental phenomena associated with the use of coal. One of the hazardous elements in coal is lead. The purpose of this work is to determine the concentration of lead and its isotopic composition simultaneously with determining the speciation of lead in coal. The ICP-MS method was used to determine the concentration and isotope ratios of lead. A total of 62 samples of subbituminous coal was analyzed. The method of selective extraction analysis BCR was used on 9 samples of subbituminous coal to identify the speciation of lead in coal. Lead concentrations in coal were measured in the range of 0.25 to 78.84 mg·kg⁻¹. These concentrations correspond to the average concentrations of lead in most of the coals. Isotope ratio ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb in coal samples ranged from 1.169 to 1.219. Isotopic ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratio was measured in the interval 2.047 to 2.093. The isotopic composition of lead in coal samples is affected by the isotopic composition of moldanubic granites, tertiary volcanic and hydrothermal galena. The main forms of lead in the subbituminous coal were found in the residual fraction and in the unleached fraction, which represents silicate minerals.

OBSAH:

1. ÚVOD.....	1
2. CÍL PRÁCE	2
3. STOPOVÉ PRVKY V UHLÍ	3
4. VÝZNAM STOPOVÝCH PRVKŮ	9
5. FORMY VÝSKYTU PRVKŮ V UHLÍ	12
5.1 Organická vazba.....	13
5.2 Anorganická vazba.....	14
5.2.1 Jílové minerály	16
5.2.2 Karbonáty	16
5.2.3 Sulfidy	16
5.2.4 Oxidy	17
5.2.5 Sulfáty	17
5.2.6 Fosfáty	17
6. OLOVO	18
7. FORMY VÝSKYTU OLOVA V UHLÍ.....	20
8. GEOLOGIE MOSTECKÉ PÁNVE	22
9. BCR EXTRAKCE	26
10. METODICKÁ ČÁST	31
10.1 Vzorky uhlí.....	31
10.2 Měření koncentrací stopových prvků	31
10.3 Měření koncentrací rtuti	32
10.4 Měření izotopů olova	32
10.5 Sekvenční extrakční analýza	33
11. VÝSLEDKY	35
11.1 Obsah popela a stopových prvků v uhlí	35
11.2 Izotopové poměry olova v uhlí.....	41
11.3 Formy olova v uhlí	44
11.4 Izotopové poměry olova v jednotlivých frakcích Pb.....	48
12. DISKUZE	53
13. ZÁVĚR	60
14. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	61

Seznam obrázků

Obrázek 1. Schéma forem výskytu prvků v uhlí (Senior a kol. 2000).

Obrázek 2. Geologická mapa Mostecké pánve (převzato a upraveno z Bouška a Dvořák 1997).

Obrázek 3. Geologický profil severovýchodní částí mostecké pánve mezi Loučnou u Litvínova a Bílinou (A. Elznic 2000; in Chlupáč a kol. 2002).

Obrázek 4. Průběh obsahu popela v závislosti na hloubce.

Obrázek 5. Průběh koncentrace prvků Cr, Ni, Zn, Zr a Nb v závislosti na hloubce.

Obrázek 6. Průběh koncentrace prvků Rb a Cs v závislosti na hloubce.

Obrázek 7. Histogram celkových koncentrací Pb.

Obrázek 8. Průběh koncentrace Pb v závislosti na hloubce.

Obrázek 9. Histogram celkových koncentrací Hg.

Obrázek 10. Průběh koncentrace Hg se změnou hloubky.

Obrázek 11. Průběh izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v závislosti na hloubce.

Obrázek 12. Průběh izotopového poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v závislosti na hloubce.

Obrázek 13. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Obrázek 14. Absolutní hodnoty koncentrací Pb pro jednotlivé frakce ve zkoumaných vzorcích získané metodou sekvenční BCR extrakce.

Obrázek 15. Procentuální zastoupení frakcí Pb ve zkoumaných vzorcích získané metodou sekvenční BCR extrakce.

Obrázek 16.a) - i). Hodnoty izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u vybraných vzorků pro jednotlivé frakce BCR extrakce.

Obrázek 17. Korelace koncentrace rtuti s obsahem popela.

Obrázek 18. Korelace koncentrace olova s obsahem popela.

Obrázek 19. Hodnoty izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (převzato a upraveno z Mihaljevič a kol. 2008).

Seznam tabulek

Tabulka 1. Stopové prvky v uhlí, pelitických sedimentech a v půdách v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Swaine a Goodarzi 1995).

Tabulka 2. Rozdělení prvků podle environmentálního významu (Swaine 2000).

Tabulka 3. Spolehlivost forem výskytu stopových prvků v uhlí (Senior a kol. 2000).

Tabulka 4. Minerály v uhlí a jejich hojnost (Szpunar 1992).

Tabulka 5. Izotopy olova, poločasy rozpadu a rozpadové konstanty mateřských izotopů (Komárek a kol. 2008).

Tabulka 6. Litostratigrafické schéma terciéru severočeské hnědouhelné pánve. Přerušené linie značí přerušení sedimentace (Bouška a Pešek 1999).

Tabulka 7. Porovnání postupu původní a modifikované sekvenční BCR extrakce.

Tabulka 8. Popis frakcí a cílových fází získaných BCR extrakcí.

Tabulka 9. Analytické podmínky ICP-MS pro měření prvků a izotopů.

Tabulka 10. Celková koncentrace $\text{Pb}_{(\text{tot})}$ a obsah popela ve vzorcích hnědého uhlí.

Tabulka 11. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ naměřené ve vzorcích hnědého uhlí.

Tabulka 12. Vybrané vzorky určené k provedení BCR extrakce a jejich hodnoty celkové koncentrace $\text{Pb}_{(\text{tot})}$, obsahu popela a izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Tabulka 13. Celková koncentrace $\text{Pb}_{(\text{tot})}$ a koncentrace Pb v jednotlivých výluzích BCR extrakce v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabulka 14. Porovnání naměřených koncentrací Pb ve výluzích BCR extrakce s certifikovanou koncentrací Pb v referenčním standardu v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabulka 15. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v jednotlivých výluzích BCR extrakce.

Tabulka 16. Izotopové poměry $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v jednotlivých výluzích BCR extrakce.

Tabulka 17. Koncentrace rtuti v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v uhelných pánvích České republiky (Pešek a kol. 2005).

Tabulka 18. Koncentrace olova v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v uhelných pánvích České republiky (Pešek a kol. 2005).

Seznam použitých zkratk

BCR	Community Bureau of Reference
CAAA	Clean Air Act Amendments
CRM	Certifikovaný referenční materiál
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
DI	Deionizovaná voda
EEC	Evropské hospodářské společenství
EMA	Elektronová mikrosonda
GF-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
HAPs	Nebezpečné vzdušné polutanty (Hazardous Air Pollutants)
ICP-AES	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem
ISO	Mezinárodní organizace pro standardizaci
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
LA-ICP-MS	Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem ve spojení s laserovou ablací
Micro-PIXE	Protonová mikrosonda
NIST	Národní institut standardů a technologie
RSD	Relativní směrodatná odchylka
SEA	Selektivní extrakční analýza
SEM-EDS	Skenovací elektronová mikroskopie s energiově-disperzní spektroskopií
SIMS	Hmotová spektroskopie sekundárních iontů
SM&T	Standard, Measurement and Testing Program
SRM	Standardní referenční materiál
STEM	Skenovací elektronový mikroskop
USGS	Americká geologická služba (United States Geological Survey, Denver)
XRD	Rentgenová difrakční analýza

Seznam příloh za textovou částí

Příloha I, Popis hornin a stratigraficko-tektonických horizontů vzorků hnědého uhlí, Hana Semíková, Studium forem a izotopového složení Pb ve vzorcích uhlí na vybraném profilu z Mostecké pánve.

Příloha II, Koncentrace měřených prvků (s výjimkou Pb) metodou ICP-MS ve vzorcích hnědého uhlí v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hana Semíková, Studium forem a izotopového složení Pb ve vzorcích uhlí na vybraném profilu z Mostecké pánve.

Příloha III, Koncentrace Hg a obsah popela ve vzorcích hnědého uhlí. Hana Semíková, Studium forem a izotopového složení Pb ve vzorcích uhlí na vybraném profilu z Mostecké pánve.

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce panu RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D. za odborné vedení, věcné rady a čas strávený při konzultacích. Poděkování patří rovněž Ing. Karlu Machovi, Ph.D. a Severočeským dolům a.s. za poskytnutí vzorků. Dále děkuji paní Lence Jílkové a Marii Fayadové za pomoc a rady při zpracování vzorků v laboratoři. V neposlední řadě patří poděkování mé rodině za podporu, kterou mi po celou dobu studia poskytovala.

Prohlášení

P r o h l a š u j i,

že jsem tuto diplomovou práci vypracovala zcela samostatně, pod vedením RNDr. Ladislava Strnada, Ph.D. a veškerá v práci použitá literatura je řádně citována.

V Praze dne 28.4.2010

.....
Hana Semíková

1. ÚVOD

Těžba, zpracování a energetické využití uhlí se stalo v České republice významným průmyslovým odvětvím na začátku předminulého století. S rozvojem těžkého průmyslu a jeho energetickou náročností silně rostla poptávka po uhlí jako relativně levném a dostupném zdroji. Těžba uhlí dosáhla vrcholu koncem 80. let minulého století. V té době došlo ke změně politického režimu, jež měla mimo jiné za následek snížení objemu těžby z uhelných ložisek a hledání jiných alternativních zdrojů energie. Trend poklesu či stagnace objemu těžby uhlí lze pozorovat v celé Evropě. Od roku 1988 se snížila těžba uhlí v Evropě o téměř polovinu. Uhlí v České republice představuje jediný hlavní domácí zdroj energie, který se podílí 44,7% (Rosecký 2008) na celkové elektrické produkci. V současné době, kdy stoupají ceny plynu, ropy a elektřiny, význam uhlí znovu roste. V celosvětovém měřítku se energetické využití uhlí rozšiřuje především v rychle se rozvíjejících státech jako jsou Čína a Indie, kde se v souvislosti s těžbou a spalováním uhlí objevuje celá řada negativních problémů postihujících ekosystémy i obyvatelstvo.

Energetické využití uhlí s sebou přináší vznik řady environmentálních a zdravotních problémů. Během spalování uhlí dochází k uvolnění mnoha stopových prvků, které mohou mít negativní vliv na zdraví lidí, živočichů a rostlin. Prvky se při uvolňování přerозdělí do popela, popílku nebo mohou unikat v plynné formě. Řada environmentálních problémů týkajících se uhelných elektráren je převážně způsobena emisemi ze spalování uhlí. V České republice se podařilo částečně vyřešit některé z nich zavedením nových emisních limitů platných od 1.1.1999. Například rozsah emisí SO_2 , NO_x a popílků byl značně snížen odsiřováním, denitrifikací a instalací prachových odlučovačů. V souvislosti se spalováním uhlí existují však i další ekologické problémy, mezi něž patří například nebezpečí úniku zdraví škodlivých prvků z úložišť popílků.

Některé z těchto problémů mohou být minimalizovány nebo dokonce odstraněny využitím a úpravou uhlí v závislosti na jeho kvalitě. Finkelman a Gross (1999) pro tento účel navrhuje vytvoření databáze, která by obsahovala hlavní parametry kvality uhlí jako jsou obsahy C, H, N, O, pyritické a organické síry, údaje o koncentracích hlavních, vedlejších a stopových prvků, formy výskytu ekologicky významných prvků, mineralogii, petrografii, čistitelnost a vyluhovatelnost uhlí.

Právě stanovení formy výskytu prvků v uhlí má zásadní význam pro určení předpokládaného chování stopových prvků během čistících a spalovacích procesů, ale i při zvětrávání a vyluhování uhlí (Swaine a Goodarzi 1995). V závislosti na formě výskytu prvků v uhlí lze navrhnout účinné metody pro snížení jejich koncentrací či mobility. Dále je také možné na základě formy výskytu prvků předpovědět distribuci daných prvků v uhelném ložisku.

2. CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je určit formy výskytu olova ve zkoumaných vzorcích uhlí z Mostecké pánve za použití metody sekvenční extrakční analýzy. Zjistit zda, a případně v jaké míře, dochází v závislosti na hloubce ke změnám forem výskytu olova v uhlí. Dalším cílem je určit izotopové poměry olova ve zkoumaných vzorcích uhlí.

3. STOPOVÉ PRVKY V UHLÍ

Přírodní látka, jakou je uhlí, vzniká rozmanitým a dlouhodobým procesem, díky kterému najdeme v jeho složení většinu prvků periodické tabulky. Prvky se v závislosti na koncentracích v uhlí rozdělují na hlavní ($> 1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), vedlejší ($100 - 1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a stopové ($< 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Tyto prvky se mohou vyskytovat jak v organické tak v anorganické složce uhlí. Za hlavní prvky jsou obecně považovány C, O, H, Si, Al, S, N a Fe, zatímco mezi vedlejší prvky se řadí Ca, K, Mg, Ti, Na, občas P, Mn, Cl, Ba a Sr. Ostatní identifikované prvky se v uhlí nacházejí ve stopovém množství (Vassilev a Vassileva 1997). Mezi stopové prvky v uhlí patří i olovo. Existují případy, kdy toto pravidlo nemusí přesně platit, a koncentrace některých prvků může v závislosti na původu vzorku uhlí více či méně kolísat.

Geochemická povaha uhlí je silně ovlivněna mnoha geologickými parametry, které mají vliv na koncentraci, distribuci i původ prvků v uhlí. Mezi nejdůležitější faktory uplatňující se v raném stádiu prouhelňování patří původ zdrojového materiálu, podmínky pro jeho ukládání, tektonické, klimatické a hydrogeologické podmínky. Svůj význam má rychlost poklesu uhlotvorné pánve a výzdvihu povodí odvodňujícího danou oblast. Výrazný vliv na geochemii uhlí má především čas a s ním spojený stupeň prouhelnění uhlí. Bylo například zjištěno, že koncentrace stopových prvků v uhlí určitého věku je na různých světadílech podobná.

Stopové prvky v uhlí a jeho popelu dlouho unikaly pozornosti klasické chemické analýzy. Teprve Goldschmidt (1930, 1937, 1944; in Bouška 1977) využil metodu spektrální analýzy ke studiu obsahu stopových prvků v uhlí. Později sám Goldschmidt vysvětluje možný původ hromadění stopových prvků v uhlí v těchto třech etapách:

1. Koncentrace stopových prvků během života rostlin.
2. Koncentrace prvků během rozpadu a tlení organických substancí. Tento stupeň se zdá být v mnoha případech velmi důležitý. Proces probíhá ještě přímo na zemském povrchu, kde rozpad rostlinné hmoty vytváří humus a rašelinu.
3. Procesy koncentrace prvků, které probíhají již pod zemským povrchem po překrytí rozložené rostlinné hmoty sedimenty. Jako obohacující faktor působí cirkulující vodní roztoky (Bouška 1977).

Ovlivnění koncentrace stopových prvků v uhlí v závislosti na obsahu prvků v původních rostlinách je možné, ale nepřikládá se mu větší význam. Rašeliníšní vegetace v sobě ukládá především prvky potřebné k jejímu růstu. Mezi tyto prvky patří především P, K, S, Ca a Mg méně pak B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo a Zn (Severson a Shacklette 1988; in Orem a Finkelman 2004). Vysoké akumulace některých

prvků v rostlině mohou být zapříčiněny jejich vysokými koncentracemi v okolním horninovém prostředí.

Přítok vodního roztoku a bakteriální činnost se výrazně podílejí na geochemii prostředí při degradaci rostlinného materiálu, kdy dochází k uvolnění stopových prvků z rostlin. Voda s sebou přináší mnoho rozpuštěných iontů i samostatné minerály či úlomky hornin. Některé z iontů se mohou za určitých podmínek sorbovat na organickou nebo minerální hmotu, případně mohou obohatit vody uhlotvorné pánve. V takovém případě může dojít ke ztrátě iontů s odtokem. Situace, která nastane, závisí na hodnotách pH a Eh, iontové povaze a charakteru organické hmoty, případně na stupni diagenese. Změny faktoru Eh mají vliv nejen na tvoření typických petrografických facií uhlí, ale ovlivňují také hromadění nebo rozptylování stopových prvků. Změnou oxidačního nebo redukčního stupně potenciálu se zvyšuje rozpustnost, což vede k rozptýlení prvků, nebo se rozpustnost zmenší, což způsobuje jejich koncentraci. Přičemž oxidačně redukční pochody jsou podmíněny hodnotou pH a koncentrací oxidovaných nebo redukováných iontů (Bouška 1977).

Podmínky ve stadiu ukládání rostlinného materiálu jako jsou složení rostlinstva, salinita, přísun sedimentů a geochemické podmínky panující v rašeliništi mají určitý vliv na geochemii některých prvků. Například bylo zjištěno, že obsah boru v uhlí odpovídá paleosalinitě při jeho tvorbě. U uhlí vznikajícím ve sladkovodním prostředí by koncentrace B neměla přesahovat hodnotu $110 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, v brakickém prostředí pak $50 - 110 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Swaine 1971; in Swaine a Goodarzi 1995). Nad hodnotou $110 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ je uhlí ovlivněno mořským prostředím přičemž daný vliv může zahrnovat obohacení uhlí i o prvky Cr, Cu, Ga, Ni, Mo, S, U a V (Orheim 1979; Chou 1984; Merritt 1988; Banerjee a Goodarzi 1990; in Swaine a Goodarzi 1995). Swaine (1990) zjistil, že Co a Ga, v menším rozsahu Ni a Pb, mají sklon být ve vyšších koncentracích v uhlí, které vzniká ve sladkovodním prostředí.

Po překrytí nahromaděných rostlinných zbytků rašeliniště sedimenty začíná proces prouhelňování, který vede za příhodných podmínek k tvorbě uhlí a k zvyšování jeho stupně prouhelnění. Během kompakce dochází ke ztrátě vody, která může obsahovat některé stopové prvky jako Na, Ca a Mg. Některé z remobilizovaných prvků se mohou v uhlí vysrážet jako autigenní minerály. Největší a nejhojnější minerály v uhlí jsou však minerály epigenetické. Tyto minerály se při stlačování uhlí vysrážejí na vzniklých střížích a trhlinách, které představují přívodní dráhy pro roztoky. Bezesporu na geochemii podzemní vody a kolujících roztoků v uhlotvorné pánvi mají největší vliv okolní horniny. Vlivem zvětrávacích procesů se stávají okolní horniny uhlotvorné pánve důležitým zdrojem stopových prvků přinášených ve formě detritických minerálů či roztoků. Podle Boušky (1977) jsou hlavním zdrojem prvků především horniny granitového charakteru silně rozložené kaolizačními a laterizačními procesy. Granitové horniny jsou například zdrojem U v některých maďarských uhlí (Szalay 1954; in Swaine 1990) nebo Ge v Plzeňské pánvi, kde se na obohacení uhlí podílejí také rudní (sfaleritové)

žily na granit vázané (Bouška 1977). Van der Viel-Keller a Goodarzi (1992; in Swaine a Goodarzi 1995) studiem vlivu zdrojových hornin v kanadských Kordillerách zjistili, že uhlí, jejichž zdrojovým materiálem byly sedimentární a meta-sedimentární horniny, mají vyšší obsahy Ca, Ba a Sr než uhlí ovlivněné zdrojovým materiálem magmatických hornin.

Stupeň prouhelnění je dalším z řady faktorů určujících geochemické složení uhlí. V ranném stádiu vzniku uhlí až přibližně do hnědouhelného stupně prouhelnění se na sorpci prvků podílejí především huminové kyseliny a huminové látky. Se zvyšujícím se stupněm prouhelnění, způsobeným nárůstem teploty a tlaku s hloubkou, dochází ke změnám právě u prvků vázaných na organickou hmotu, zatímco prvky vázané na minerální hmotu změnám nepodléhají. Bouška (1981) uvádí, že koncentrace Ge v uhlí je vyšší s nižším stupněm prouhelnění. Dále například koncentrace alkalických zemin (Ba, Ca, Mg, Sr) a Na se snižuje se vzrůstajícím stupněm prouhelnění v amerických uhlích (Lindahl a Finkelman 1986; in Swaine a Goodarzi 1995) a v uhlích kanadských (Goodarzi a Van der Viel-Keller 1991; in Swaine a Goodarzi 1995).

Ke koncentraci stopových prvků v uhlí dochází především chemickou a fyzikální sorpcí. Většinou oba typy sorpcí spolupůsobí a jsou mezi nimi četné přechody. Ve fázi rašeliniště převládá spíše chemický proces sorpce prvků, zatímco fyzikální sorpce prvků se uplatňuje ve fázi prouhelňování a končí v černouhelném stádiu. Bouška (1977) uvádí konkrétní procesy vedoucí k akumulaci prvků a k těmto procesům přiřazuje příklady jednotlivých prvků, které jsou danými procesy ovlivněny.

1. Nahromadění prvků životní činností rostlin a z části též živočichů: C, N, P, S, Fe, V, I, Ca, Mg, Al, Sn, Zn, Pb atd.
2. Nahromadění po smrti organismů:
 - a) mechanicky – přinesené nerosty a úlomky hornin v době tvorby uhlí – Si, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K aj.
 - b) chemicky – vestavbou do organických sloučenin – Ge, U, V aj.
 - vysrážením jako sulfidy – Fe, Cu, Zn, Pb aj.
 - redukcí – Ag aj.
 - c) fyzikálně adsorpčně – U, Th, Ge, V aj.

Obohacení uhelné sloje stopovými prvky je převážně post-sedimentárního charakteru. Rozlišuje se obohacení primární, dané sedimentární prostředím a obohacení sekundární, které vzniká účinkem cirkulujících vodních roztoků, činností termálních pramenů či metamorfózou. Goldschmidt (1950; in Bouška 1977), Headlee a Hunter (1951; in Bouška 1977) analyzovali popely 596 vzorků uhlí na obsahy 38 prvků a zjistili, že Na, Rb, Ca, Mg, Si, Cr a Mn jsou zde přítomné v menším obsahu než v zemské kůře. Naopak jiné prvky jsou oproti zemské kůře v popelech uhlí obohaceny 10 - 185krát:

Li, Sr, Ag, As, Bi, B, Ga, Ge, La, Hg, Pb, Sb, Sn, Zn a Zr (Bouška 1977). Porovnání rozsahu koncentrace prvků v popelech uhlí s průměrnými hodnotami koncentrací prvků v pelitických sedimentech a s rozsahem hodnot koncentrací prvků v půdách je znázorněno v Tab. 1 (Goodarzi a Swaine 1995).

Tab. 1. Stopové prvky v uhlí, pelitických sedimentech a v půdách v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Swaine a Goodarzi 1995).

Prvek	Uhlí	Pelitické sedimenty	Půda
As	0,5-80	13	1-50
B	5-400	130	2-100
Ba	20-1000	550	100-3000
Be	0,1-15	3	<5-40
Cd	0,1-3	0,3	0,02-10
Cl	50-2000	160	8-1800
Co	0,5-30	19	1-40
Cr	0,5-60	90	5-1000
Cu	0,5-50	39	2-100
F	20-500	800	20-700
Hg	0,02-1	0,18	0,01-0,5
Mn	5-300	850	200-3000
Mo	0,1-10	2,6	0,2-5
Ni	0,5-50	68	2-500
P	10-3000	700	30-5300
Pb	2-80	23	2-100
Sb	0,05-10	1,5	0,2-10
Se	0,2-10	0,5	0,1-2
Sn	1-10	6	1-20
Th	0,5-10	12	1-35
Tl	<0,2-1	0,4	0,1-0,8
U	0,5-10	3,7	0,7-9
V	2-100	130	20-500
Zn	5-300	120	10-300

Pouze rozsah hodnot obsahu B v uhlí je vyšší než v půdě. Větší rozsah hodnot obsahu prvků v uhlí než v pelitických sedimentech je patrný u Pb, Mo a Se. Jedinými prvky, u kterých nepozorujeme rozdíly, jsou Cd a Hg. Několik prvků (Cr, Mn, Se, Th, V a F) má rozsah hodnot obsahu v uhlí nižší než v půdě. Obecně u většiny uhlí bývají rozsahy koncentrací stopových prvků nižší nebo obdobné obsahům prvků v půdě a obvykle nižší než obsahy prvků v pelitických sedimentech. Přesto existují uhlí s neobvykle vysokými obsahy některých prvků, na které nesmí být zapomenuto, neboť právě ta představují největší nebezpečí během těžby a při průmyslovém využití. Koncentrace prvků v uhlí,

kteře vysoce převyšují klarkové obsahy prvků z okolních hornin, lze vysvětlit obohacením z podzemních vod procesem difúze.

Různé obsahy stopových prvků v uhlí pocházejících z odlišných uhelných pánví jsou dány jejich geografickou polohou. Můžeme však najít rozdíly v obsazích stopových prvků i v menším měřítku pro jednu uhlotvornou pánev mezi jednotlivými slojemi. Tyto změny mohou být pozorovatelné jak ve směru laterálním tak i vertikálním. Ke změnám obsahu prvků dochází v průběhu a po skončení procesu prouhelňování vlivem sedimentologických a tektonických procesů (Smith 1987; in Gentzis a Goodarzi 1998). Při postupujícím prouhelňování uhelných slojí dochází k pozvolnému a plynulejšímu rozložení stopových prvků v jednotlivých složkách uhlí, mezi organickými a jílovitými složkami a k upřesnění vztahů mezi prvky navzájem.

Vertikální a laterální variace prvků ve slojích lze použít k identifikačním, korelačním a stratigrafickým účelům. Hawley (1955a, b; in Swaine a Goodarzi 1995) zjistil, že dvě uhelné sloje z různých lokalit (Nova Scotia, Kanada) mají podobné elementární složení. Předpokládal, že obě představují tutéž sloj či že vznikaly za podobných geologických podmínek. Bouška a Havlena (1959; in Swaine 1990) zkoumali obsah stopových prvků v československé uhelné sloji, ale nenašli žádný prokazatelný vztah mezi obsahy stopových prvků z jedné sloje na vzdálenost 50 -100m. Swaine a kol. (1984; in Swaine a Goodarzi 1995) analyzoval ve vzdálenosti více jak 100 km 133 vzorků uhlí z 9 lokalit (Lithgow seam, Austrálie) pro 55 prvků a stanovil úzké rozsahy hodnot obsahu pro S (0,5-0,7 %) a popeloviny (16-23 %). Výsledky naznačují dlouhodobé a stálé podmínky během prouhelňování dané sloje.

Uhelná sloj se stýká s okolním prostředím dvěma plochami. Z vertikálního pohledu bývá zpravidla největší obohacení prvků při stropě a počvě. Je možné, že obohacení některých prvků při stropě mohlo vzniknout ve stádiu po překrytí sedimenty, kdy organická hmota má vysokou absorpční kapacitu. Kunstmann a Hamersma (1955; in Swaine 1990) zkoumali obsahy Ge ve čtyřech slojích v Natal, Jihoafrické republice. Ve dvou slojích byla vysoká akumulace Ge při stropě sloje přisuzována pískovcovému nadloží, u zbylých dvou slojí byly vysoké koncentrace při počvě způsobené pískovcovým podložím nebo podložím uhelných břidlic. V Illinoe (USA) jsou některá uhlí obohacena o Sb, Ge, Mo, Se, U a V při stropě, pravděpodobně vlivem nadložních černých břidlic (Swaine 1990). Detailní výzkum tří vertikálních sekcí, každé 30 m mocné, v Blair Athol, Queensland, Austrálie (CSIRO 1960; in Swaine 1990), zahrnoval stanovení 20 prvků v 87 vzorcích uhlí a 22 vzorcích uhlí s obsahem popelovin >32 %. Nejvyšší hodnoty při stropě a zároveň nebo jen při počvě byly stanoveny pro Co, Ni a Ge, v některých případech pro B, Sn, Pb a V, a nevýrazně pro Be. Nejvyšší hodnoty pouze při počvě sloje byly nalezeny pro Ga a Zr. Harris, Barrett a Kopp (1981; in Swaine 1990) zkoumali variace v koncentracích některých prvků ve dvou slojích ve Východní Tennessee (USA). Pouze u Ni byla objevena významnější koncentrace. V obou slojích koncentrace As nabývaly vyšších hodnot ku stropu, zatímco Sr mělo zcela opačný trend. Výrazné výkyvy v koncentracích byly zjištěny

pro Mn a Rb. Inagaki a Tokuga (1959; in Swaine 1990) zjistili, že v některých japonských slojích má U tendenci se vyskytovat ve vyšších koncentracích při stropě a počvě sloje.

4. VÝZNAM STOPOVÝCH PRVKŮ

Zdroje stopových prvků jsou přírodního i antropogenního charakteru. Mezi přírodní zdroje patří zvětrávání hornin, sopečná činnost, mořský aerosol, vřídla, požáry vegetací a lesů. Antropogenní zdroje jsou například těžba surovin a hutnictví, spalování uhlí, těžba dřeva, skládkování odpadu, zemědělství, kremace a mnoho dalších. Relativní efekt těchto procesů závisí na blízkosti zdroje, velikosti emitovaných částic a meteorologických podmínkách. Například velmi malé částice mohou být rozptýleny větrem do velkých vzdáleností a přispívat tak k pozadí stopových prvků v atmosféře (Swaine 1994).

Zvýšený zájem o studium stopových prvků je poháněn především otázkami týkajícími se jejich vlivu na životní prostředí a dopadu na lidské zdraví. Při těžbě a spalování uhlí je nebezpečná především produkce a následně možná inhalace prашného aerosolu. K dalším znepokojujícím jevům může patřit zhoršení kvality podzemních a povrchových vod, které přišly do kontaktu s uhlím či odpadními produkty uhlí. V roce 1990 uveřejnila Clean Air Act Amendments (CAAA) pod názvem Nebezpečné vzdušné polutanty (HAPs) seznam 189 prvků a sloučenin, z nichž mnohé jsou v uhlí obsaženy. V rámci uhlí se jedná především o těchto 16 prvků: arsen (As), berylium (Be), kadmium (Cd), chlor (Cl), chrom (Cr), kobalt (Co), fluor (F), rtuť (Hg), mangan (Mn), nikl (Ni), fosfor (P), olovo (Pb), antimon (Sb), selen (Se), thorium (Th) a uran (U) (Demir a kol. 1998).

Podle Swaina (2000) environmentálnímu zájmu podléhá 26 stopových prvků obsažených v uhlí. Ty lze rozdělit dle závažnosti do tří skupin (Tab. 2.). Význam stopových prvků klesá zleva doprava, závažnost účinků závisí na jednotlivých situacích, prostředí a koncentracích prvků. První skupina obsahuje prvky označované za vysoce toxické nebo jako prvky primárně environmentálního zájmu, ve druhé skupině jsou prvky environmentálního zájmu a poslední skupina zahrnuje prvky mající menší dopad na životní prostředí. Olovo je zařazeno do skupiny zájmu nejvyššího, v některých pracích jej můžeme nalézt ve druhé skupině (Gürdal 2007). Booth a kol. (1999; in Wagner a Hlatshwayo 2005) zařadil mezi prvky nejvyššího environmentálního zájmu As, B, Cd, Hg, Mo, Pb a Se. Jako prvky středního zájmu označil Cr a Ni, a prvky nižšího zájmu Li a Sb. US National Committee for Geochemistry zařadila As, B, Cd, Hg, Pb, Mo a Se mezi stopové prvky nejvyššího zájmu a Cr, Cu, F, Ni, V a Zn do středního zájmu (Bushell a Williamson 1995; in Wagner a Hlatshwayo 2005). Canadian Environmental Protection Act stanovila jako toxické prvky As, Cd, Hg, Ni a Pb. Goodarzi (2002; in Wagner a Hlatshwayo 2005) uvádí mezi prvky nejvyššího zájmu: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Se, V a Zn.

Tab. 2. Rozdělení prvků podle environmentálního významu (Swaine 2000).

I.	II.	III.
As	B	Ba
Cd	Cl	Co
Cr	F	I
Hg	Mn	Ra
Pb	Mo	Sb
Se	Ni	Sn
	Be	Tl
	Cu	
	P	
	Th	
	U	
	V	
	Zn	

Stopové prvky během hlubinného dobývání uhlí nepředstavují závažnější problém pro životní prostředí, s výjimkou případů, kdy některé rozpustné prvky mohou být přítomny v důlní vodě. Problém představuje především zvětrávání poloh uhlí při povrchové těžbě. Oxidací pyritu (FeS_2) dochází ke snižování pH. Při této oxidaci vzniká kyselina sírová, jež má schopnost vyluhovat prvky z uhelných minerálních fází či okolních hornin. Nastanou podmínky, při kterých se snadno uvolňují prvky jako As, Se či Pb vázané na pyrit (Finkelman 1994).

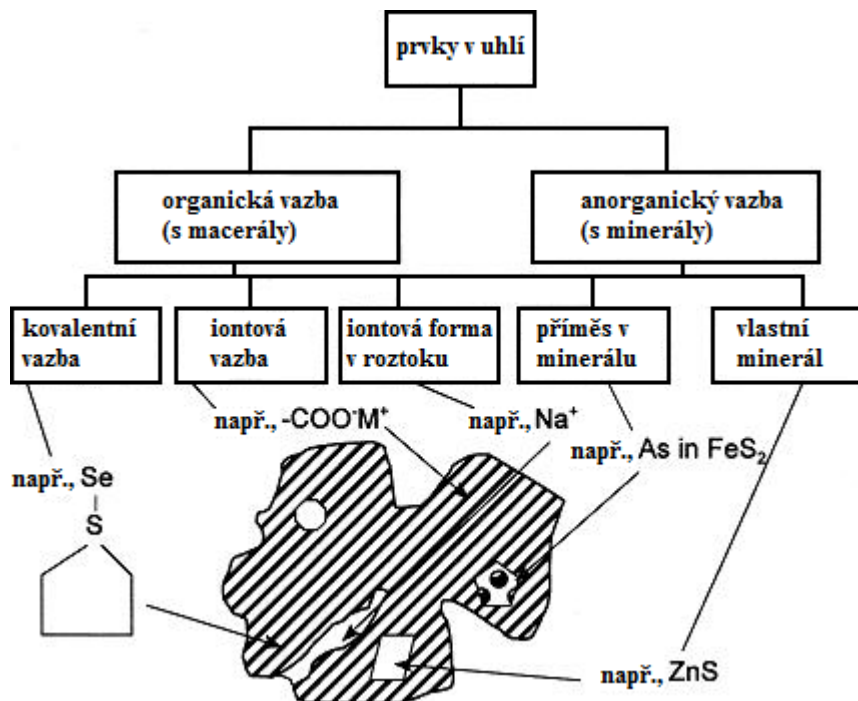
Při úpravě uhlí se používají různé metody. Základem všech metod je odstranění minerální fáze, a tím snížení obsahu popelovin. Během úpravy tak dochází k poklesu obsahu řady stopových prvků, především takových, které jsou vázány na sulfidy a ostatní minerály. Informace o minerálních fázích a především formě výskytu prvku v uhlí je tedy důležitá pro určení účinnosti úpravy uhlí na snížení obsahu daného prvku.

Během spalování se uvolní mnoho stopových prvků, které se přerozdělí do popelu, popílku a jemných poletujících částic nebo unikají v plynné formě. Asi 20 % minerální fáze uhlí je obsaženo v popelu a až 80 % v popílku. Popel se hromadí pod roštem v peci, zatímco popílek je odváděn a zachycován s účinností větší jak 99 % elektrickými odlučovači či rukávovými filtry (Swaine 2000). Malé částice o průměru menším než $10\mu\text{m}$ mohou přesto uniknout. Vysoce volatilní prvky (Hg, Br, Cl, F, Rn) jsou pak obsaženy v plynu, zatímco méně těkavé prvky (As, Cd, Ga, Pb, Sb, Se, Te, Tl, Zn) se vypaří, zoxidují a po ochlazení kondenzují na částicích poletujícího popílku, který má vysoký specifický povrch. Nejméně těkavé prvky (Eu, Hf, La, Mn, Rb, Sc, Sm, Th a Zr) se koncentrují v popelu v peci. Chování ostatních prvků je proměnlivé.

U jednotlivých stopových prvků emitovaných uhelným spalováním je proto důležité brát v úvahu jejich esencionalitu, toxicitu, formu (speciální), ve které je prvek přítomen, pH, oxidačně-redukční podmínky a další faktory (Swaine 2000).

5. FORMY VÝSKYTU PRVKŮ V UHLÍ

Stopové prvky v uhlí se mohou vázat na jeho organickou nebo anorganickou složku (Obr. 1.). Většina prvků tvoří obě formy, převládající forma výskytu je mezi jednotlivými prvky různá (Swaine 1990).



Obr. 1. Schéma forem výskytu prvků v uhlí (Senior a kol. 2000).

Obecně lze říci, že organická vazba prvků převažuje především u uhlí s nízkým obsahem popelovin přibližně do 5% (Finkelman 1982; in Swaine a Goodarzi 1995) a u uhlí s nízkým stupněm prouhelnění. U většiny prvků však převládá anorganická vazba s minerály. Prvky pak mohou vystupovat v samostatných minerálech či v minerálech rozptýlených v organické hmotě. Mohou zastupovat ionty ve strukturách minerálu nebo se navázat na jejich povrch. Obvykle jsou stopové prvky v asociaci se silikáty, karbonáty, sulfidickými minerály, oxidy a fosforečnany. Finkelman (Swaine 1990) uvedl, že většina stopových prvků v černém uhlí je vázána na jemnozrnné akcesorické minerály.

Finkelman (1994) vyjádřil spolehlivost (důvěryhodnost) forem výskytu pro 11 stopových prvků v uhlí. Ta je dána numerickou hodnotou od 1 do 10, kdy hodnota 10 označuje nejvyšší spolehlivost a hodnota 1 spolehlivost nejnižší. Hodnota spolehlivosti je z větší části založena na tom, zda forma výskytu prvku byla určena přímými nebo nepřímými metodami. Dalším faktorem je míra shodnosti výsledků v různých studiích v určení jednotlivých forem prvků, tj. chování prvků. Hodnoty spolehlivosti a forem výskytu některých prvků jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3. Spolehlivost forem výskytu stopových prvků v uhlí (Senior a kol. 2000).

Prvek	Uhlí	Pelitické sedimenty	Půda
As	0,5-80	13	1-50
B	5-400	130	2-100
Ba	20-1000	550	100-3000
Be	0,1-15	3	<5-40
Cd	0,1-3	0,3	0,02-10
Cl	50-2000	160	8-1800
Co	0,5-30	19	1-40
Cr	0,5-60	90	5-1000
Cu	0,5-50	39	2-100
F	20-500	800	20-700
Hg	0,02-1	0,18	0,01-0,5
Mn	5-300	850	200-3000
Mo	0,1-10	2,6	0,2-5
Ni	0,5-50	68	2-500
P	10-3000	700	30-5300
Pb	2-80	23	2-100
Sb	0,05-10	1,5	0,2-10
Se	0,2-10	0,5	0,1-2
Sn	1-10	6	1-20
Th	0,5-10	12	1-35
Tl	<0,2-1	0,4	0,1-0,8
U	0,5-10	3,7	0,7-9
V	2-100	130	20-500
Zn	5-300	120	10-300

5.1 Organická vazba

Stopové prvky se v organické hmotě váží na specifické skupiny. Jmenovitě to jsou karboxylová (-COOH), fenolová (-OH), thiolová (-SH) a imidová skupina (-NH). Mezi stopovými prvky a organickou hmotou v uhlí dochází k tvorbě komplexotvorných formací, pravděpodobně se jedná o chelataci. Stabilita těchto komplexů závisí na náboji a velikosti iontu, iontovém potenciálu, koordinačním čísle, tendenci prvku vytvářet především kovalentní než iontové vazby a vytvářet v organické hmotě vazby přednostně s dusíkem, než s kyslíkem či sírou. Schopnost vázat se na organickou složku v uhlí klesá s rostoucím stupněm prouhelňování. Karboxylová skupina se zachová do stádia hemifáze hnědého uhlí, thiolová skupina do stádia černého uhlí. Komplexy stopových prvků s humino a fulvo kyselinami se vytvářejí především během první fáze prouhelňování (Swaine 1990).

Z mnoha výzkumů organických/anorganických vazeb prvků v uhlí je patrné, že ve výsledcích je jistá variabilita. Pokud vezmeme v potaz množství vlivů působících při vzniku uhlí, je tato variabilita opodstatněná. Přesto se některé prvky v uhlí vyskytují pravidelně vázané na organické složky uhlí, jiné prvky lze charakterizovat jako přechodné mezi organickou a minerální vazbou. Například Horton a Aubrey (1950; in Swaine 1990) a Zubovic (1966b; in Swaine 1990) se shodli, že prvky Ge, Be, Ga, Ti, B se v uhlí vyskytují převážně v organické vazbě. Také Ruch a kol. (1974; in Swaine 1990) dochází k obdobným závěrům, když uvádí organickou vazbu pro B, Ge, Ga, Ti a Be. Ward (1980; in Swaine 1990) podle závislosti obsahu stopových prvků v určité hmotnostní frakci ze šesti australských uhlí rozdělil prvky do skupiny s organickou afinitou: B, Ni, V, Zr, Co a Be, s anorganickou afinitou: Cu, Pb, Zn, Mo, Sr a Cr, a s přechodnou afinitou: Ge. Kojima a Furusawa (1986; in Swaine 1990) pro některá japonská uhlí stanovili prvky s velmi vysokým stupněm organické afinity (Ti), s vysokým stupněm (V, Sr, B), se středním stupněm (Ba, Sn, Cr, Ni, Sc, Y, Be, Co, Cu, Zn, Zr, As) a s nízkým stupněm (Mn). Kuhn a kol. (1980; in Swaine 1990) studovali vzorky uhlí z osmi amerických států a stanovili prvky B, Be, Br, Ge a Sb jako organicky vázané. Kortenski (1986; in Swaine 1990) rozdělil stopové prvky v bulharském uhlí (Sofijská kotlina) na ty, které jsou pouze organicky vázané (Ag, As, Ge, Mo, Ni, W) a ty, které jsou silně organicky vázané (Ba, Co, Cr, Cu, Pb, Ti, V, Zr). U některých přechodných prvků závisí organická vazba na obsahu popela v daném uhlí. S vyšším obsahem popela převládne anorganická forma vazby nad organickou (např. u prvků Mn, Pb a Zn). Mnoho jednotlivých studií potvrzuje organickou vazbu U, Ga, Ge, V, Sb, Hg, Mo (Swaine 1990).

5.2 Anorganická vazba

Z genetického hlediska je anorganická (minerální) složka v uhlí stejně jako organická produktem procesů spojených s tvorbou rašeliniště, zvyšováním stupně prouhelnění a také změn v roztocích a jiných aspektů diagenese sedimentů. Mnoho výzkumů je zaměřeno na studium organických složek uhlí, ale i studium složek minerálních může poskytnout informace o podmínkách ukládání uhelných sedimentů.

Minerální složku definovali Gary a kol. (1972; in Ward 2002) jako anorganický materiál v uhlí. Přesnější definici minerální složky uhlí lze vyjádřit takto: suma minerálů a anorganických složek přímo obsažená v uhlí a v asociaci s ním. Podobné definice uvedli i Harvey a Ruch (1986; in Ward 2002) a Finkelman (1994; in Ward 2002). Tyto definice v sobě zahrnují tři zásadně odlišné typy složek, jmenovitě:

- i) rozpuštěné soli a jiné anorganické látky v pórové vodě v uhlí,
- ii) anorganické prvky začleněné do organických složek uhelných macerálů,

iii) samotné anorganické částice (krystalické nebo amorfni), které představují skutečnou minerální složku.

První dvě složky anorganické fáze lze výstižněji popsat jako neminerální anorganické složky. Takové složky obvykle mají významnější příspěvek v anorganické složce uhlí nižšího stupně prouhelnění, jako jsou lignity, hnědé uhlí (Ward 2002).

Minerály vyskytující se v uhlí mohou vznikat různými procesy. Tyto procesy zahrnují přínos sedimentů do uhlotvorného rašeliniště ve formě epiklastik a pyroklastik, akumulací kostních a jiných biogenních prvků a precipitací minerálů z roztoku v pórech a na zlomových útvech po překrytí organické hmoty sedimenty (Ward 2002). Mnoho rozdílných typů hornin a minerálů může určovat složení uhlí a uhelných sedimentů. Přes některé odlišnosti od lokality k lokalitě a dokonce přes rozdíly uvnitř uhelných slojí, se určité skupiny minerálů vyskytují u většiny uhlí. Do těchto skupin minerálů patří alumosilikáty (jílové minerály), sulfidy, sulfáty, karbonáty, a silikáty (především křemen) (Wewerka a kol. 1976; in Szpunar 1992). Kromě těchto hlavních minerálů jsou v uhlí zastoupeny v menší míře i další minerály. V Tab. 4. je uvedena hojnost minerálů v uhlí v sestupném pořadí.

Tab. 4. Minerály v uhlí a jejich hojnost (Szpunar 1992).

	Hojnost minerálů v uhlí ^a	
Skupina minerálů	Hlavní minerály	Vedlejší minerály
Alumosilikáty	illit kaolinit illit/montmorillonit	-
Sulfidy	pyrit markazit	sfalerit galenit
Sulfáty	sádrovec	thernandit
Karbonáty	kalcit dolomit siderit	aragonit ankerit
Silikáty	křemen	-
Oxidy	-	hematit rutil
Fylosilikáty	-	muskovit chlorit
Živce	-	plagioklas

^a s poklesem hojnosti shora dolů

5.2.1 Jílové minerály

Mezi nejběžnější jílové minerály v uhlí patří kaolinit, montmorillonit, illit, jejich vzájemné směsi (illit-montmorillonit) a chlorit. V uhlí můžeme nalézt i další silikátové minerály jako halloysit, muskovit, biotit, sericit, živec, topaz, zirkon, turmalín a granát. Jílové minerály mohou mít původ detritický, alterovaný nebo autigenní (Davis a kol. 1984; in Swaine 1990; Orem a Finkelman 2004). Například za nízkých hodnot pH může vzniknout alterací smektitu kaolin nebo illit. Nově vzniklé minerály pak vznikají vysrážením z roztoků a gelů. Finkelman (1981a; in Swaine 1990) dospěl k závěru, že Be, Cr, Cs, F, Ga, Li, Rb, Ti, V a pravděpodobně Ni a Sc se mohou v hnědém uhlí vázat na jílové minerály. Různí autoři na tento seznam přidávají i další prvky, u kterých je možné předpokládat vazbu na jílové minerály, jmenovitě to jsou B, Ba, Co, Mn, Mo, Sb, Sr a W. V některých uhlích byly objeveny prvky Ba, Cs, Pb, Rb a Sr vázané na ortoklas. Konkrétní stopové prvky mohou být v asociaci s těmito minerály, jedná se o F (turmalín, topaz), B a Li (turmalín), Cr (granát), Hf (zirkon) a samozřejmě Zr (zirkon) (Swaine 1990).

5.2.2 Karbonáty

Karbonátové minerály jsou zastoupeny převážně v černých uhlích. Jedná se hlavně o kalcit, siderit, dolomit a ankerit. Aragonit lze nalézt jen výjimečně. Důvodem je, že pro vznik aragonitu je třeba vyšší salinita prostředí a poměr Mg/Ca vyšší než 12. Také nálezy magnezitu v uhlí jsou spíše výjimečné. V některých uhlích byly nalezeny uhličitán barnatý (witerit) a uhličitán strontnatý (stroncianit). Je známo, že karbonátové minerály mohou často obsahovat relativně vysoký podíl Mn. Je pravděpodobné, že Mn může zastupovat částečně Fe v sideritu a Ca v kalcitu. Také stroncium se váže na kalcit, například kalcit v uhlí z New South Wales obsahoval 350 - 15000 mg·kg⁻¹ Sr (Swaine 1990). Palmer a Wandless (1985; in Swaine 1990) zjistili, že Zn může být v asociaci s karbonátovými minerály stejně jako s pyritem.

5.2.3 Sulfidy

Ze skupiny sulfidů najdeme v uhlí nejčastěji pyrit. Ve většině uhlí je pozorován společně s markazitem. Oba minerály se vyskytují v různých tvarech a velikostech. Příčinou je zřejmě různá fáze syngeneze a epigeneze minerálů. Mezi prvky, které vystupují v asociaci s pyritem, jsou řazeny As, Hg a Se (Palmer a Filby 1984; in Swaine 1990). Finkelman (1981a; in Swaine 1990) zjistil, že prvky Ag, Bi, Ga, Ge, In, Mn, Sb, Sn a Tl mohou být v uhlí v asociaci se sulfidickými minerály nebo mohou přímo vytvářet sulfidy. Brinkmann (1977; in Swaine 1990) stanovil v markazitu z německého hnědého uhlí Co a Ni. Pyrity z Doněcké pánve obsahovaly Ag, As, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb a Zn (Dvornikov a Tikhonenkova 1968; in Swaine 1990). Dalšími stanovenými železitými sulfidickými minerály v uhlí jsou pyrrhotin a gregeit (Fe₃S₄). Sfalorit představuje další významný sulfidický minerál.

Primárně je minerálem Zn, ale ve své struktuře může obsahovat i Cd. Gluskoter a Lindahl (1973; in Swaine 1990) stanovili 1% Cd ve sfaleritu v uhlí z Illinois. Hlavním zdrojem Pb v uhlí je galenit (PbS). Častým minerálem mědi je v uhlí chalkopyrit. Bouška (1981) našel v československých uhlích několik měďnatých sulfidů, jmenovitě chalkopyrit, bornit, azurit, chalkozín, malachit a tetraedrit. Neméně významným sulfidem je arsenopyrit. Spolu s realgarem (As_2S_2) orpimentem (As_2S_3) jsou zdrojem arsenu v uhlí.

5.2.4 Oxidy

Mezi nejběžnější oxidy v uhlí patří limonit, hematit a goethit. Jsou známé nálezy i magnetitu. Také všechny tři formy TiO_2 (anatas, rutil a brookit) byly v uhlí nalezeny. V albánském uhlí (Mullai 1984; in Swaine 1990) byl nalezen titanomagnetit a chromit. Zdrojem Nb a Sn v uhlí mohou být niobit ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$) a kasiterit (SnO_2).

5.2.5 Sulfáty

Často stanoveným sulfátovým minerálem v uhlí je baryt (BaSO_4). Přítomnost železitých sulfátů je obvykle způsobena oxidací pyritu, ale v Kentucky (USA), byl objeven neobvyklý nález szomolnokitu ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) v nezvětralém neexponovaném hnědém uhlí. Také gybssit byl v některých uhlích nalezen a předpokládá se, že může být zdrojem Sr. Například vzorek z Leigh Creek (Austrálie) obsahoval $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Sr (Swaine 1990).

5.2.6 Fosfáty

Stanovený apatit v uhlí bývá často spíše fluorapatit, v tomto případě dojde nahrazení části OH skupin F. Fluorit byl nalezen v některých československých (Bouška 1981) a kanadských uhlích (Fyfe, Kronberg a Brown 1982; in Swaine 1990). Gorceixit ($\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})5\text{H}_2\text{O}$) byl nalezen v australském uhlí (Doolan, Mills a Belcher 1979; in Swaine 1990), v illinoiském uhlí (Finkelman a Simon 1984; in Swaine 1990), v uhlí Jihoafrické republiky (Roberts a van Rensburg 1985; in Swaine 1990) a v aljašském uhlí (Brownfield, Affolter a Stricker 1986; in Swaine 1990). Jsou známé nálezy monazitu (CePO_4) a xenotim (YPO_4) v některých amerických uhlích.

6. OLOVO

Olovo, jehož chemická značka Pb je odvozena z latinského názvu plumbum, je neesenciální a toxický kov. V periodické tabulce je zařazen do IVa skupiny. Olovo má atomové číslo 82, atomovou hmotnost 207,19. Olovo řadíme též do skupiny prvků chalkofilních. Nejčastěji vystupuje v oxidačním stupni II a IV, přičemž olovnaté sloučeniny jsou chemicky stabilní, zatímco olovičité sloučeniny podléhají oxidačním procesům. Olovo může být také zabudováno do kovalentních organických sloučenin, v nichž vystupuje jako čtyřvazné (Navrátil a Rohovec 2006). Rovněž ochotně tvoří slitiny, popřípadě sloučeniny s mnoha jinými kovy a metaloidy (nekovovými prvky, které mají některé vlastnosti kovů). Kovové olovo je modrobílý měkký tažný kov. Z jeho fyzikálních vlastností vynikají zejména velmi vysoká hustota ($11,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a nízký bod tání ($327,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Bod varu olova je 1740°C (Mihaljevič 1999). V přírodě se olovo vyskytuje hlavně v minerálu galenitu (kubický PbS), cerussitu (rombický PbCO_3) a anglesitu (rombický PbSO_4). Dále se může vyskytovat jako izomorfní příměs v jiných sulfidických rudách.

Význam olova jako suroviny pro lidskou populaci vzrostl v době říše Římské. Od této doby je biogeochemický cyklus olova silně ovlivněn antropogenní činností. Mezi největší antropogenní zdroje patří především průmyslové emise (výroba autobaterií, aditiv do benzínu, antikorozivních nátěrů, křišťálového skla aj.) těžba, hutnictví, dále pak doprava (olovnatý benzin), spalování fosilních paliv, skládkování a další. Odhady emisí jednotlivých Pb zdrojů naznačují, že atmosféra je hlavním příjemcem znečištění, a že antropogenní zdroje jsou nejméně řádově 1-2x vyšší než zdroje přirozené (Komárek a kol. 2008). Přírodními zdroji olova jsou zvětrávání olovnatých hornin a sopečná činnost.

Běžné olovo má čtyři stabilní izotopy: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb . Jediným z těchto čtyř izotopů, který vzniká primárně nukleosyntézou, je izotop ^{204}Pb vyskytující se na Zemi v množství 1,4%. Ostatní izotopy jsou radiogenního původu. Izotop ^{206}Pb , v množství 24,1% je finálním produktem rozpadové řady ^{238}U . Třetím nejhojnějším izotopem v množství 22,1%, je ^{207}Pb , vznikající rozpadem ^{235}U . V největším množství 52,4% se vyskytuje izotop ^{208}Pb , vznikající rozpadem ^{232}Th (Tab. 5.). Množství izotopů Pb ve vzorku závisí na koncentracích primárního Pb, U, Th při vzniku a na poločasu rozpadu mateřských izotopů.

Tab. 5. Izotopy olova, poločasy rozpadu a rozpadové konstanty mateřských izotopů (Komárek a kol. 2008).

Mateřský izotop	Izotop Pb	Poločas rozpadu $t_{(1/2)}$	Rozpadová konstanta λ
-	^{204}Pb	-	-
^{238}U	^{206}Pb	$4,466 \times 10^9$	$\lambda_{238\text{U}}: 1,552 \times 10^{-10}$
^{235}U	^{207}Pb	$0,704 \times 10^9$	$\lambda_{235\text{U}}: 9,850 \times 10^{-10}$
^{232}Th	^{208}Pb	$1,401 \times 10^9$	$\lambda_{232\text{Th}}: 4,948 \times 10^{-11}$

Existují ovšem i další izotopy olova, z nichž některé se už více jak 30 let používají v geologických vědách. Například ^{210}Pb ($t_{1/2}=22\text{let}$) slouží k datování geologických hornin, ledovců, sedimentů a rašelinišť. Spolu s izotopy ^{212}Pb ($t_{1/2}=10\text{ h}$) a ^{214}Pb ($t_{1/2}=26.8\text{ min}$) je využíván jako stopovač v geologických procesech. Díky tomu, že se izotopové složení olova nijak významně nefrakcionuje během fyzikálních a chemicko-fyzikálních procesů v průmyslové výrobě, je také využíváno izotopových poměrů olova k určení zdroje kontaminace v životním prostředí. Přírodní zdroje a jednotlivé antropogenní zdroje olova (např.: spalování uhlí, hutnictví, olovnatý benzín) mají totiž izotopové poměry olova různé.

Izotopové poměry olova mohou být vyjádřeny různými způsoby. V geologických a především v environmentálních vědách je izotopový poměr Pb často vyjádřen jako poměr $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Nejčastěji používané vyjádření je poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ především pro svoji možnost přesného analytické stanovení a pro relativní důležitost hojnosti těchto izotopů. Také proto, že množství ^{207}Pb ve srovnání s ^{206}Pb se s časem změnilo jen nepatrně, protože většina ^{235}U se už rozpadla, zatímco ^{238}U se na Zemi stále vyskytuje relativně v hojném množství. Největší rozdílnost izotopových poměrů olova mezi různými rezervoáry však lépe vyjadřuje normalizace ku ^{204}Pb (tj. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$).

Průměrný obsah přírodního olova v zemské kůře je jen $12\text{--}16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Olovo je však v zemské kůře nejhojnějším těžkým prvkem s atomovým číslem > 60 . U většiny uhlí dosahuje koncentrace olova hodnot v rozmezí $2,0\text{--}80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tab. 1.). Hodnoty Pb v amerických uhlích se pohybují v rozsahu od $0,03\text{--}137\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ale černé uhlí z Interiorské pánve obsahovalo až $590\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Zubovic a kol. 1979; in Szpunar 1992). Průměrná hodnota koncentrace olova v uhlí pocházejícím z USA, v uhlí australském a jihoamerickém je $10\text{--}15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Evropská uhlí dosahují hodnot průměrné koncentrace Pb mezi $30\text{--}60\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Swaine 1990). Konkrétní průměrné hodnoty Pb v uhlí spáleném v elektrárnách Evropského hospodářského společenství (EEC) pro některé státy jsou: Belgie, $85\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Západní Německo, $68\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Francie, $44\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Velká Británie, $22\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; a importovaná uhlí (Dánsko, Irsko, Itálie, Lucembursko a Nizozemí), $53\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Smith 1987; in Szpunar 1992).

Vstupní cestou olova do lidského těla mohou být inhalace, digesce, mnohem méně často olovo vstupuje do organismu kůží. Bez ohledu na vstupní cestu se olovo ukládá v těle. V každé situaci, kdy je člověk vystaven expozici olova, se jeho část uloží do kostí či zubů. Z toho vyplývá, že se s věkem obsah olova v těle zvyšuje. Olovo představuje nebezpečí především pro nenarozené a malé děti. Vystavení člověka vysoké expozici Pb může způsobit poškození nervové soustavy a ledvin. U mužů poškozuje reprodukční orgány. Výsledky výzkumu u lidí nepotvrdily karcinogenní vlastnosti prvku, ale v testech prováděných na laboratorních zvířatech byla indikována možnost vzniku tumoru (Szpunar 1992).

7. FORMY VÝSKYTU OLOVA V UHLÍ

Hodnota spolehlivosti formy výskytu olova v uhlí určená Finkelmanem (1994) je 8 (Tab. 3.). Hodnota je založena na přímých celosvětových výzkumech forem výskytu a chování olova v uhlí (Finkelman 1994).

U většiny vzorků uhlí zkoumaných metodou „sink-float“, našel Gluskoter a kol. (1977; in Finkelman 1981) Pb koncentrované v těžší frakci, což odpovídá anorganické vazbě prvku. Ratynskiy a Glushnev (1967; in Finkelman 1981) zjistili, že olovo má nejnižší organickou afinitu ze všech prvků, které zkoumali. Brown a Swaine (1964; in Finkelman 1981) uvedli, že olovo se běžně vyskytuje jako sulfid nebo v asociaci se sulfidy. Našli až 1 w% Pb v pyritu v australském uhlí. Také Cambel a Jarkovsky (1976; in Finkelman 1981) našli Pb v pyritech v československých uhlích. Pyrit zpravidla ve své struktuře neobsahuje takové množství olova, to ale může být obsaženo v drobných minerálech galenitů vyskytujících se mezi minerály pyritů. Přítomnost galenitu (sulfidu olova) byla stanovena v celé řadě uhlí. Finkelman (1981) našel novou pravděpodobně významnou formu výskytu olova v uhlí a to v minerálu PbSe, pravděpodobně klausthalitu, v uhlí z Appalačské uhelné pánve. Podobný náboj a velikost Pb s Ba mu umožňuje tento prvek zastupovat v krystalických mřížkách minerálů. Pravděpodobně lze nalézt malé množství olova v barytech, které jsou v uhlí často zastoupeny. Také je možná substituce Pb v barnatých karbonátech, sulfátech, fosfátech a silikátech. Jistě se olovo může vyskytovat v minerálech skupiny krandalitu. Například plumbogumit ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) je minerálem této skupiny. Ačkoli se zdá být anorganická asociace olova jistá, jsou případy, kdy olovo vystupuje i v organické vazbě. Takovýto případ můžeme nalézt spíše v uhlí s nízkým stupněm prouhelnění. Například Marczak a Parzety (1985; in Swaine 1990) našli až 23% Pb organicky vázaného v polském uhlí. Je evidentní, že hlavní formou výskytu olova je ta anorganická a že typ převládající anorganické formy Pb v uhlí se bude měnit v závislosti na geografické poloze uhlí.

Galenit (PbS) se běžně vyskytuje jako akcesorický minerál v uhlí, a proto zároveň představuje nejběžnější formu výskytu olova v uhlí. V této formě výskytu můžeme nalézt značné rozdíly v textuře minerálu. Galenit může vytvářet velké, epigenetické krystaly ve střížních a zlomových zónách. Naproti tomu, se může také vyskytovat i v drobných zrnech s pyritem či jako mikrometrová zrna (1 – 10 nm) rozptýlená v organické hmotě. Rozdíl v textuře minerálu určuje i rozdílné chování olova při čistících procesech uhlí či během procesu zvětrávání nebo vyluhování (Finkelman a Gross 1999).

Klausthalit (PbSe) se většinou vyskytuje ve stopovém množství a tvoří malé krystaly o velikostech 3 μm , což významně stěžuje jeho identifikaci. Přesto byl minerál olova a selenidu identifikován v mnoha vzorcích uhlí. Hower a Robertson (2003) použili k určení klausthalitu optickou a elektronovou mikroskopii a skenovací protonovou mikrosundu (Micro-PIXE). Při optické metodě může dojít snadno k záměně klausthalitu s pyritem, neboť oba minerály jsou jasné, opakní a hodnota reflektance je

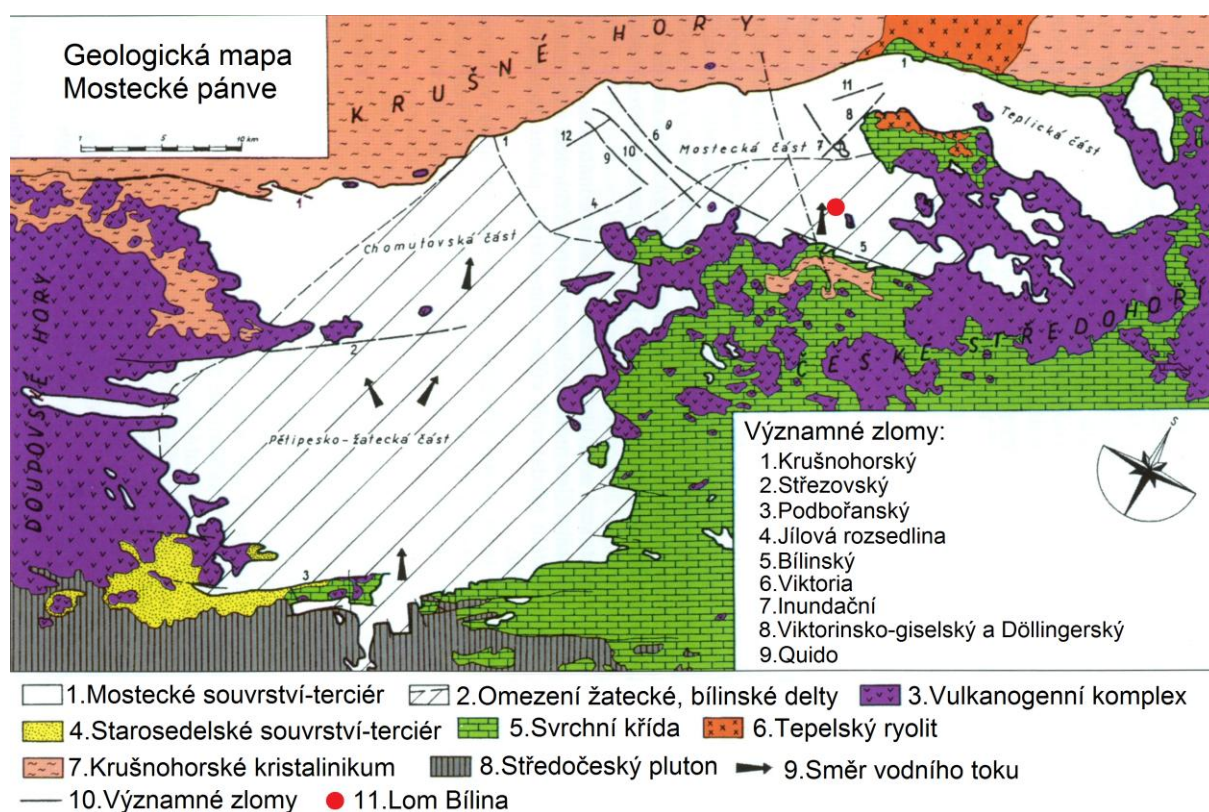
podobná (klausthalit 53,8%, pyrit 51,3% na vzduchu při 540nm). Mnohem lépe lze porovnávat klausthalit s galenitem, jejich hodnoty reflektance se výrazně liší (galenit 42,4% na vzduchu při 540nm). Podle výsledku Micro-Pixe analyzovaná zrna klaustkalitu neměla zcela ideální poměr Se/(Se+Pb). Potvrzení analyzovaného zrna minerálem klausthalitu RTG difrakční analýzou se však autorům nepodařilo provést. Přesto minerál PbSe, ať už minerál klausthalit nebo ne, je přítomen v uhlí a může být významným zdrojem Se i Pb.

Minerál krokoit (PbCrO_4) je považován za velmi vzácnou formu výskytu olova v uhlí. Li a kol. (2001) zřejmě poprvé objevili v uhlí tuto formu výskytu a to v Main Seam na Novém Zélandu. Krokoit se obvykle vytváří na oxidizovaných zónách minerálu olova. Nález krokoitu ve spodní části sloje tedy naznačuje, že uloženiny musely být během vývoje vystaveny oxidaci. Vysoký korelační koeficient mezi prvky Pb a Cr ($R = 0,89$) a neodpovídající korelací mezi Pb a S ($R = -0,228$) byl potvrzen výskyt ve formě krokoitu. Výskyt minerálu byl také potvrzen metodami XRD a SEM-EDS.

8. GEOLOGIE MOSTECKÉ PÁNVE

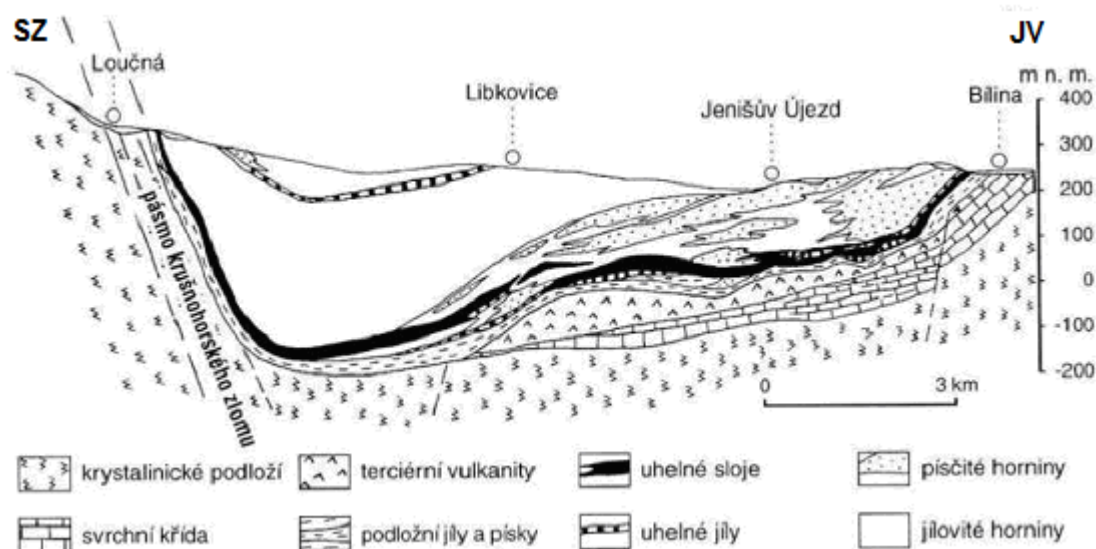
V období terciéru vzniklo na území České republiky, konkrétně v severních a jižních Čechách, na jihovýchodně Moravy a ve Slezsku několik hnědouhelných pánví. Největší a nepochybně nejdůležitější z nich je Mostecká pánev, dříve označována jako Severočeská hnědouhelná pánev. Svoji plochou 1400 km², z nichž 850 km² je uhlonosných, se řadí mezi největší hnědouhelné pánve západní a střední Evropy (Havlena 1964). Zásoby pánve jsou odhadovány na více jak 6 miliard tun hnědého uhlí (Bouška a Pešek 1999b), které se dříve těžilo také v podpovrchových dnes převážně v povrchových dolech.

Mostecká pánev leží v severozápadních Čechách mezi Pruněřovem u Kadaně a Chlumcem u Ústí nad Labem. Tato pánev je jednou ze čtyř sedimentárních pánví, které jsou součástí významné hluboce založené struktury označované jako oherský rift. Hranice pánve na severozápadě je omezena krušnohorským zlomem, podle kterého vystoupilo krystalinikum Krušných hor. Horniny krystalinika tvoří ruly a variské muscovito-biotitové a biotitové granity a greiseny. Na jihozápadě a částečně i na severovýchodě a jihovýchodě je omezena vulkanity Doupovských hor a Českého středohoří. Jižní hranici tvoří terciérní sedimenty pánve, které transgresivně nasedají na karbonské a svrchnokřídové sedimenty. Tato oblast je plochá, morfologicky nevýrazná. Samotnou pánev lze detailněji horizontálně členit do několika dílčích pánví. Od západu k východu jsou to pětipesko-žatecká, chomutovská, mostecká a teplická část pánve (Bouška a Dvořák 1997).



Obr. 2. Geologická mapa Mostecké pánve (převzato a upraveno z Bouška a Dvořák 1997).

Z tektonického hlediska je Mostecká pánev asymetrická příkopová propadlina situovaná ve směru SV-JZ. Sedimentární výplň pánve je horizontálně nebo subhorizontálně uložena. Pouze v oblasti severozápadní hranice pánve došlo k vyklínění sedimentů spjatému s výstupem Krušných hor.



Obr. 3. Geologický profil severovýchodní částí mostecké pánve mezi Loučnou u Litvínova a Bilinou (A. Elznic 2000; in Chlupáč a kol. 2002).

Ukládání sedimentů probíhalo přibližně od staršího Eocénu do spodního Miocénu. Pánevní sedimenty jsou kontinentálního převážně fluvialního a lakustrinního původu. Sedimentární výplň severočeské hnědouhelné pánve se dělí do tří jednotek (Tab. 6.). Nejstarší je starosedelské souvrství, které se ukládalo na křídových a karbonských sedimentech a pouze v těsné blízkosti krušnohorského zlomu na krušnohorskou rulu (Bouška a Dvořák 1997; Havlena 1964). Sedimenty této jednotky, mocné většinou méně než 10 m, se zpravidla zachovaly pod vulkanogenními horninami.

Tab. 6. Litostratigrafické schéma terciéru severočeské hnědouhelné pánve. Přerušené linie značí přerušení sedimentace. (Bouška a Pešek 1999b).

Stáří	Souvrství	Vrstvy
spodní miocén	mostecké	lomské
		libkovické
		holešovické
		duchcovské
oligomiocén	sřezovské	
eocén	starosedelské	

Během hiátu, který následoval po sedimentaci starosedelského souvrství, byla větší část až dosud uložených klastik denudována. Do tohoto období a do sřezovského souvrství spadá vytvoření Doupovských hor a hlavní aktivita Českého středohoří. Ihned po vzniku prvních vulkanických těles začala jejich destrukce a následná redepozice pyroklastického a dalšího vulkanogenního materiálu.

Zatímco v Doupovských horách ustala vulkanická činnost před sedimentací mladších jednotek, pokračovaly vulkány Českého středohoří v omezené činnosti i při pozdější sedimentaci. Tato jednotka má silně variabilní mocnost od několika metrů až do 150 m.

Po dalším přerušení sedimentace nasedají diskordantně na podloží duchcovské vrstvy - bazální člen mosteckého souvrství. Vzhledem k rozmanitosti zdrojového materiálu představují vůbec nejpestřejší, plošně rozsáhlou jednotku pánevní výplně. Duchcovské vrstvy tvoří výhradně přeplavené zvětraliny většinou podložních jednotek a předtím vzniklých vulkanitů. V okolí vulkanogenních hornin dominují tufitické jíly, které v okolí Mostu a Bíliny mají zvýšený obsah titanu a hliníku. Splachy z krystalinika vytvářejí souvislý pruh podél krušnohorského okraje pánve a jsou reprezentovány kaolinickými jíly s proměnlivou příměsí slíd, nevytříděných křemenných písků a drobozrného štěrku. Splachy z křídý mají nejmenší plošné rozšíření. Byly zjištěny např. u Holešovic, Bylan, Mostu, Mariánských radčic či Háje u Duchcova. Nejčastěji se jedná o odvápněné, světle šedé slíny. Největší mocnost sedimentů této jednotky je až 160 m. V době vzniku této jednotky bylo v pánvi několik jezer spojených mezi sebou říčními toky.

Oproti tomu sedimenty produktivních holešovických vrstev vznikaly v mělkém celopánevním jezeře. Krátce po začátku sedimentace této jednotky dochází k vyrovnání rychlosti subsidence fundamentu pánve s rychlostí růstu vegetace, což mělo za následek vytvoření hlavní uhelné sloje. Mocnost holešovických vrstev se pohybuje v rozmezí od 20 m do 300 m, podle toho zda jsou zastoupeny pouze uhelnou slojí nebo jejími písčito-jílovitými ekvivalenty. Hlavní uhelná sloj je na většině území pánve jednotná s odlišnou mocností většinou od 20 – 40 m (Bouška a Dvořák 1997), lokálně až 50 – 60 m v oblasti Mostu, Břaňan a Albrechtic (Bouška a Pešek 1999a). Největší mocnosti dosahuje v centrální části pánve. Odlišný vývoj hlavní uhelné sloje je znám z jižní části (tzv. Žatecká delta) a ze střední části pánve (tzv. Bílinská delta). Přínos klastického materiálu do pánve probíhal převážně z jihu, kde došlo k vytvoření sedimentačního tělesa uváděného pod názvem Žatecká delta. Pojem delta však nesprávně popisuje soubor siliciklastických těles, stratigraficky odpovídajících hlavní uhelné sloji, neboť se v tomto případě jedná o fluvialní sedimenty jednotlivých koryt řeky vlévající se v té době do uhlotvorného rašeliniště (Rajchl a Uličný 2005). Následkem střídavého ukládání fluvialních sedimentů s akumulací organické hmoty se zde uhelná sloj štěpí do několika poloh, které se postupně ztenčují při nárůstu počtu klastických vložek. Bílinská delta představuje menší těleso, tvořené fluvialně deltovými a lakustrinními sedimenty uloženými podél jihovýchodního okraje severočeské hnědouhelné pánve, které přímo nasedá na uhelnou sloj.

V mostecké pánvi se těží pouze hlavní autochtonní uhelná sloj. Ta je rozdělena zpravidla proplásky do tří lávek různé kvality. Z hlediska stupně prouhelnění jsou zastoupeny střední a vysoká ortofáze a slabá a střední meta fáze. Těžená uhlí jsou celistvá, lesklá, pololesklá a živičná. Kvalita uhlí je rozdílná podle toho, z jaké části pánve pochází. Stupeň prouhelnění, měřený obsahem uhlíku nebo výhřevností,

narůstá od centra jezerně deltového vývoje poměrně prudce k severozápadu a k severovýchodu. Popelnatost narůstá od severu k jihu (Havlena 1964). Uhlí z Mostecké pánve se zužitkovává při výrobě elektřiny v místních elektrárnách a k vytápění domácností.

V mostecké pánvi se uhlí těží v několika povrchových dolech, jedním z nich je velkolom Bílina, který se nachází v severovýchodní části Mostecké pánve mezi městy Bílina, Most a Duchcov. Ze severu je ložisko omezeno řadou bezeslojných pásem. Jižní hranice lomu je tvořena bílinským zlomem, který staví miocénní sedimenty proti jednotce vulkanických hornin (Kvaček 1998). Západní hranici ložiska tvoří administrativně stanovená linie tj. hranice dobývacího prostoru. Uhelňá sloj těžená na lomu Bílina má průměrný obsah popela v bezvodém stavu 26,9 % a obsah síry 1,03 % a výhřevnost v původním stavu 13,929 MJ/kg (<http://www.sdas.cz/showdoc.do?docid=504>).

9. BCR EXTRAKCE

K určení formy výskytu prvků v uhlí se používá široké spektrum analytických metod, které lze rozdělit na metody přímé a nepřímé. Mezi metody přímé patří například STEM, EMA a LA-ICP-MS. Mezi další, avšak méně často používané metody pro určení asociace prvku v uhlí, patří SIMS. Metody přinášejí užitečné informace jak o organické, tak i anorganické asociaci určitého prvku. U některých metod je spolehlivost kvantitativních dat omezená kalibrací. V některých případech vznikají problémy s detekčními limity pro konkrétní prvky (Laban a Atkin 1999).

Specifický význam pro určování forem výskytu prvků v uhlí mají i metody nepřímé. Pro zjištění míry výskytu prvku vázaného na organickou hmotu byla s určitým úspěchem používána metoda "sink/float". Tato metoda však není schopná poskytnout informace o tom, v jaké formě se prvek vyskytuje (např. zda prvek je přítomen v některém z hlavních minerálů nebo vytváří minerál vlastní).

Později se začaly hojně využívat extrakční analýzy, které se rozdělují na jednoduché a selektivní. Základem selektivní extrakce je předpoklad, že vybrané rozpouštědlo rozpustí určitou formu stopového prvku. Pro získání koncentrace prvku lze pak extrahovaný roztok dále analyzovat metodami ICP-MS, ICP-AES či GF-AAS.

Ačkoli extrakční techniky poskytují kvantitativní data o distribuci stopových prvků v uhlí stejně jako jiné analytické metody, mají jisté nevýhody. Především získané výsledky jsou nepřímé, a proto všechny asociace prvků musí být odvozeny. Navíc, aby data byla spolehlivá, musíme použít takové extrakční činidlo, které kompletně vylouží minerální nebo organickou fázi našeho zájmu a zároveň ostatní fáze zůstanou nezměněny. Hodnocení výsledků sekvenční analýzy je založené pouze na předpokladu, jak se určité minerály budou chovat v přítomnosti silnějších loužících činidel. Velmi málo se přihlíží ke změnám vyluhování v závislosti na čase loužení, uspořádání, velikosti zrn, asociaci apod. Například je předpokládáno, že karbonátové minerály se budou rozpouštět v HCl. V závislosti na síle, teplotě činidla, velikosti zrn karbonátových minerálů, čase loužení může být metoda účinná na kalcit, avšak méně účinná či dokonce neúčinná pro ostatní méně běžné karbonáty jako jsou siderit, magnesit, rhodochrozit či dolomit (Huggins 2002).

Nejznámější sekvenční extrakční analýzou je analýza navržená Tessierem a kol. (1979), která byla původně navržena pro sedimenty. Přestože se jedná o jednu z celosvětově nejpožívanějších metod, byla pro některé své nedostatky mnohými autory kritizována. Především pro vznik zpětné adsorpce kovů během loužení, kdy se vyloužené kovy znovu vysrážejí na pevné fázi. Dále pak pro změny koncentrací prvků v závislosti na poměru pevné a kapalné fáze (Whalley a Grant 1994). Postupně tak vznikaly celé řady sekvenčních extrakčních analýz, které si kladly za cíl odstranění nedostatků. Často vycházely s Tessierova uspořádání, vznikala však i nespočet zcela nových sekvenčních extrakčních

analýz. Velké množství variací sekvenčních extrakčních analýz s sebou přineslo problémy při srovnávání získaných dat z různých loužicích metod, přestože byly provedeny na shodných vzorcích. (Huggins 2002).

Pokud se dají výsledky mezi sebou porovnat, lze dosáhnout řádných výsledků a z nich pak vyvodit správné závěry. Předpokladem pro porovnávání výsledků je nutná existence dohody o postupech, které mají být použity, o jejich možnostech testování a validaci tak, aby je bylo možné považovat za standard. Standardizace tedy slouží k zajištění srovnatelnosti výsledků formou přesně definovaných pracovních postupů a jejich aplikací, které se řídí striktními předpisy.

V 90. letech 20. století se Evropská komise rozhodla v rámci programu Standards, Measurement and Testing Program (dříve Community Bureau of Reference – BCR), který řídí za účelem vytvoření standardních metodik a referenčních materiálů, vytvořit standardizovanou sekvenční extrakční metodiku. Z velkého množství typů zveřejněných sekvenčních extrakčních metodik byly vybrány tři, které se dále testovaly a jejichž výsledky byly vzájemně porovnány. Ze získaných výsledků se došlo k závěrům, že ačkoliv odlišné postupy vedly k obdobným výsledkům, existovaly vážné nedostatky v drobnostech u jednotlivých metodik. Tyto nedostatky zabraňovaly přesnému srovnání jednotlivých výsledků. Proto bylo rozhodnuto o navržení jednoduché tříkrokové sekvenční extrakční metodiky, která je založena na návrhu podle Salomons a Foerstner (1993; in Quevauviller 1998). Mezilaboratorní práce provedené na referenčních vzorcích půdy a sedimentů z Joint Research Center of Ispa, Itálie však ukázaly na problémy v porovnávání výsledku mezi selektivními a jednoduchými extrakčními analýzami. Systematické chyby byly způsobeny kalibračními chybami a také nedodržováním protokolů (např. rozdíly v čase a rychlosti třepání). Jednou z příčin bylo také stanovování příliš nízkých koncentrací, v některých případech blížících se detekčním limitům použité metodiky. Tento problém se vyřešil analýzou sedimentů obsahující vyšší koncentrace měřených prvků, přičemž se dosáhlo zlepšení shody výsledků mezi laboratořemi. Nová metoda pod názvem BCR byla shledána dostatečně platnou a byl podán návrh Mezinárodní organizaci pro standardizaci (ISO) na uznání této metody mezinárodním standardem.

Využití metody jako běžného laboratorního postupu je však nutné potvrdit aplikací metody na vzorcích pocházejících z různých oblastí zájmu (např. půdy, kaly, komposty aj.). Původní BCR extrakce (Tab. 7.) byla provedena na půdách (Vidal a Rauret 1993; in Mossop a Davidson 2003) a dalších matricích včetně jezerních (Fytianos a kol. 1995; in Sahuquillo a kol. 1999), lagunních (Mester a kol. 1998; in Sahuquillo a kol. 1999) a mořských sedimentů (Marin a kol. 1997; in Mossop a Davidson 2003), kalu (Perez-Cid a kol. 1996; in Mossop a Davidson 2003), průmyslově znečištěných půd (Davidson a kol. 1998; in Sahuquillo a kol. 1999), popela (Villar a kol. 2001; in Mossop a Davidson 2003) a kompostu (Greenway a kol. 2002; in Mossop a Davidson 2003).

Během certifikace BCR extrakce na referenčním vzorku jezerního sedimentu CRM 601 se však objevily značné rozdíly ve výsledcích mezi jednotlivými laboratořemi, především v kroku 2. Toto zjištění vedlo k podrobnějšímu výzkumu vedenému Evropskou komisí od roku 1996 s cílem najít příčiny chyb ve stanovení a zlepšit reprodukovatelnost výsledků případnou modifikací postupu extrakce.

Tab. 7. Porovnání postupu původní a modifikované sekvenční BCR extrakce.

Krok	Původní BCR extrakce	Modifikovaná BCR extrakce
1	0,11 mol·l ⁻¹ kyselina octová	0,11 mol·l ⁻¹ kyselina octová
2	0,1 mol·l ⁻¹ hydroxylamin hydrochlorid při pH 2	0,5 mol·l ⁻¹ hydroxylamin hydrochlorid při pH 1,5
3	peroxid vodíku, poté 1,0 mol·l ⁻¹ octan amonný	peroxid vodíku, poté 1,0 mol·l ⁻¹ octan amonný
4 ^a	lučavka královská	lučavka královská

^a přestože není výluh pomocí lučavky královské samostatným krokem SEA, doporučuje se provést tento rozklad na vylouženém reziduu a zároveň porovnat výsledek s lučavkovým výluhem provedeným na vzorku čerstvém.

Vytvoření modifikované verze předcházely výzkum zdrojů nejistot během tříkrokové extrakční analýzy. Sahuquillo a kol. (1998) vzali v úvahu vliv odlišných faktorů jako pH extrakčních činidel, teplota, doba loužení, loužení v inertní atmosféře, typ a koncentrace činidel. Připravili deset roztoků 0,1 mol·l⁻¹ hydroxylamin hydrochloridu (NH₂OH·HCl) o různém pH v rozmezí 1,0 - 3,0 pH, které použili na zbytek z prvního kroku sekvenční extrakce provedeném na vzorku CRM 601. Zjistili, že Cd, Ni a Zn jsou méně citlivé na změny pH než Cr, Cu a Pb, u kterých se projevila změna v extrahovatelnosti a reprodukovatelnosti s nárůstem pH. Také zaznamenali tzv. posun pH mezi extraktantem a extrakčním činidlem, kdy konečné pH extraktantu bylo výrazně vyšší oproti extrakčnímu činidlu. Při počátečním pH 1,0 byl tento posun o 0,5 pH, zatímco při počátečním pH 2,0 se zvýšil posun o 1,5 pH. Tato práce prokázala, že vliv pH je významný a nesprávná pH úprava může vést k chybám ve stanovení. Provedli tedy i srovnání koncentrované kyseliny dusičné a chlorovodíkové, které se používají k úpravě pH extrakčního činidla NH₂OH·HCl. Žádné výrazné změny při pH 1,5 a 2,0 nebyly v reprodukovatelnosti pozorovány. Při použití HCl za pH 1,5 však výrazně vzrostl nárůst vyloužené Cu a Ni.

Dále zkoumali vliv tří různých teplot (20, 26 a 40 °C) na extrakci. Ani u jedné z teplot nebyly zjištěny žádné výrazné rozdíly u získaných průměrných koncentrací Cr a Cd, zatímco u ostatních prvků ano. Obecně se dá říci, že čím vyšší teplota extrakce, tím větší množství vylouženého prvku. Na celkovou reprodukovatelnost neměla teplota vliv.

Vliv doby extrakce, kterou měřili v rozmezí 2, 4, 8, 12, 16 a 24 h u tohoto sedimentu, nebyl u trendů loužení prvků pozorován s výjimkou u trendu Cu. Ukázalo se, že tedy doba loužení u CRM 601 neměla vliv na množství vyloužených kovů a doba loužení 16 h se jeví jako dostatečná.

Předpokládali, že přítomnost atmosférického kyslíku může ovlivnit redukci během druhého kroku extrakce. Pro potvrzení této myšlenky provedli druhý krok extrakce v boxu naplněném dusíkem. Nebyly však zjištěny žádné rozdíly v množství vyloužených kovů ani ve směrodatných odchylkách. Vzhledem k tomu, že tento proces nepřinesl žádné zlepšení, ale naopak zvyšuje složitost experimentálního postupu, použití dusíku nedoporučují.

Svojí roli může hrát i způsob izolování extraktu od zbylého sedimentu. Především pak, zda je nebo není provedena filtrace po centrifugaci, rychlost a doba centrifugace. Bylo však zjištěno, že filtrace nezlepšuje přesnost extrakce a její přítomnost není vyžadována. Zlepšení přesnosti však přineslo zvýšení rychlosti při centrifugaci z 1500 na 5000 x g, které vedlo k snadnější separaci extraktu. Tohoto efektu se dá docílit i při nižších rychlostech (3000 x g) zvýšením času centrifugace z 10 na 20 až 30 min.

Dále byl zkoumán vliv zvýšení koncentrace $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ z 0,1 na 0,5 a 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Vyšší hodnoty koncentrace u všech stanovených prvků ve výluhu byly zaznamenány při použití 0,5 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ extrakčního činidla. Pouze další mírné zvýšení při koncentraci extrakčního činidla 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bylo zjištěno u Cr, Cu a Pb. Toto zvýšení množství vyloužených kovů při vyšší koncentraci činidla může být způsobeno účinnějším útokem na krystalické oxyhydroxidy a amorfni látky. Zvýšení koncentrace činidla v druhém kroku vedlo ke zvýšení množství kovů vyloužených v kroku třetím.

Za účelem zlepšení BCR extrakce tak byla navržena její modifikovaná verze (Tab. 7.). Ta se od originální extrakce liší ve druhém kroku, kde je použit 0,5 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ upravený na pH 1,5 přidáním přesného objemu zředěné kyseliny dusičné. Přičemž rychlost centrifugace je zvýšena z 1500 na 3000 x g.

V počátku byly certifikovány BCR extrakcí dva referenční materiály a to CRM 601 (sediment) a CRM 483 (kal) (Sutherland a Tack 2002). Později byl certifikován nový referenční materiál CRM 701 (jezerní sediment) pro koncentrace Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn v jednotlivých frakcích (Quevauviller 2002). Potřeba dalších referenčních materiálů s certifikovanými hodnotami pro BCR extrakci, především u půd, vedla k dalšímu rozšíření jejich řad. Existence širokého spektra certifikovaných referenčních materiálů pro danou metodu je jednou z jejích výhod, díky kterým se stala velmi používanou selektivní extrakční analýzou především v zemích Evropské unie.

Analýza chemické speciace prvků u půd a sedimentů je definována programem SM&T (Ure a kol. 1993; in Van Herreweghe a kol. 2003) jako proces identifikace a kvantifikace různých definovaných

speciáci, forem a fází, ve kterých se prvek v daném materiálu vyskytuje. Chemická speciace může být klasifikována do tří skupin:

- (i) funkčně definované speciace (např. rostlinám dostupné),
- (ii) operativně definované speciace, charakterizované procesem extrakce (např. speciace extrahovatelná šťavelanem amonným),
- (iii) specifické chemické sloučeniny nebo jejich oxidované stavy (např. methylrtuť, AsH_3).

Podle doporučení IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) není termín chemická speciace zcela vhodný. Někteří autoři tak začali označovat jednotlivé kroky SEA frakcí podle toho, která geochemická fáze byla extrakčním činidlem atakována. Například termín frakce vázaná na karbonáty pro kovy vyloužené octanem amonným, Fe/Mn oxidy pro hydroxylamin hydrochlorid a organická/sulfidická pro peroxid vodíku. V literatuře se tak často objevuje zmínka o tom, že daný prvek je vázán na oxidy Fe nebo na organickou hmotu, přestože pomocí SEA dostaneme pouze identifikace, že daný prvek se uvolňuje do roztoku ve frakci 3 (ve které by mělo dojít k rozpouštění oxidů Fe) nebo frakci 4 (ve které by mělo dojít k destrukci organické hmoty) (Ettler 2008). Z obavy před nedostatečnou selektivností činidel je vhodnější pro první uvedené dva typy speciace termín chemická frakce, což je termín klasifikující analyt nebo skupinu analytů z konkrétního vzorku na základě fyzikálních (např. velikost, rozpustnost) a chemických (např. typ vazby, reaktivita) vlastností (Van Herreweghe a kol. 2002). Tendence je tedy tuto terminologii nahradit tzv. operativní definicí, například redukovatelná frakce pro hydroxylamin hydrochlorid.

Popis frakcí a cílových fází pro jednotlivá extrakční činidla použitá během selektivní BCR extrakce je uveden v Tab. 8.

Tab. 8. Popis frakcí a cílových fází získaných BCR extrakcí.

Krok	Modifikovaná BCR extrakce	Popis frakce	Popis fáze
1	0,11 mol·l ⁻¹ kyselina octová	vyměnitelná frakce a frakce vodou rozpustná a kyselinou rozpustná	rozpuštěné a vyměnitelné kationty, kationty vázané na karbonáty
2	0,5 mol·l ⁻¹ hydroxylamin hydrochlorid při pH 1,5	redukovatelná frakce	oxidy a hydroxidy Fe a Mn
3	peroxid vodíku, poté 1,0 mol·l ⁻¹ octan amonný	oxidovatelná frakce	organická hmota a sulfidy
4 ^a	lučavka královská	reziduální frakce	kovy vázané v nesilikátové matici

10. METODICKÁ ČÁST

10.1 Vzorky uhlí

Vzorky hnědého uhlí byly získány ve spolupráci se Severočeskými doly a.s.. Celkem 62 vzorků hnědého uhlí, odebraných za účelem technologického výzkumu sloje, bylo získáno jádrovým vrtáním v lomu Bílina. Vrt evidovaný pod názvem JU806 byl proveden v květnu roku 2005 v katastru obce Jenišův Újezd. Celková hloubka vrtu je 248,00 m. Popis hornin a stratigraficko-tektonických horizontů s hloubkou pro jednotlivé vzorky hnědého uhlí je uveden v příloze I. Vzorky použité v této diplomové práci jsou očíslovány 1 až 62, kde první vzorek reprezentuje hloubku 173,95 až 174,30 m a poslední vzorek č. 62 reprezentuje hloubku 219,00 - 219,70 m. Jednotlivé vzorky odpovídají různé mocnosti ve vertikálním profilu. Vzorky č. 1-57 tvoří souvislou vertikální řadu, zatímco vzorky č. 58, 59-60, 61 a 62 jsou od sebe vertikálně vzdáleny. Vzorky byly získány již namleté na analytickou jemnost v homogenizovaném stavu.

10.2 Měření koncentrací stopových prvků

Vzorky uhlí byly mineralizovány suchou cestou v peci Linn (Německo). Vzorek o navážce 1 g byl přes noc při teplotě 105 °C vysušen. Následně byl vzorek spálen při nárůstu teploty během 2,5 hodiny na konečnou teplotu 550 °C. Celková doba spalování byla 10 h. Obsah popela byl stanoven gravimetricky. V dalším kroku byl vzorek rozpuštěn ve směsi kyselin 1 ml HClO_4 a 10 ml HF a odpařen do sucha. Následně se k vzorku přidala směs kyselin 0,5 ml HClO_4 a 5 ml HF a znovu byl vzorek odpařen. Zbytek vzorku byl poté rozpuštěn ve 2 ml koncentrované HNO_3 a převeden do 100 ml odměrné baňky, doplněn deionizovanou vodou po rysku a převeden do PE lahviček. Roztok byl následně analyzován metodou ICP-MS.

Vzorky byly změřeny na přístroji Thermo Scientific X-series II (Německo), který je součástí vybavení Laboratoře geologických ústavů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Analytické podmínky měření na ICP-MS jsou uvedeny v Tab. 9. V případě analýzy Pb byl použit interní standard ^{209}Bi . Postup měření byl kontrolován referenčním standardem SRM 981 (Common lead, NIST, USA). Kvalita získaných dat koncentrací Pb byla zkontrolována použitím standardních referenčních materiálů SRM 1632b (Bituminous coal, NIST, USA) a SRM 1635 (Subbituminous coal, NIST, USA).

Tab. 9. Analytické podmínky ICP-MS pro měření prvků a izotopů.

Parametr	Hodnota	
Aparatura	Thermo Scientific X-series II	
Analyt	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Měřené izotopy	^7Li , ^9Be , ^{25}Mg , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{71}Ga , ^{85}Rb , ^{86}Sr , ^{89}Y , ^{91}Zr , ^{93}Nb , ^{111}Cd , ^{118}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{205}Tl , ^{206}Pb , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U	^{202}Hg , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb
Výkon plazmatu	1330 W	1330 W
Odražený výkon	< 1 W	< 1 W
Průtoková rychlost	plazmatu (Ar): 13,0; nebulizéru (Ar): 0,78; nosného plynu (Ar): 1,05 (l min ⁻¹)	plazmatu (Ar): 13,0; nebulizéru (Ar): 0,78; nosného plynu (Ar): 1,05 (l min ⁻¹)
Kužely	nikl	nikl
Mód měření	peak jumping	peak jumping
Bodů na píku	3	3
Sběr dat	kontinuální	kontinuální
Doba odečtu signálu	10 ms	10 ms
Doba měření	3 x 30 s	10 x 30 s
Napětí detektoru	3095 V (PC), - 1700 V (AN)	3095 V (PC), - 1700 V (AN)
Celková citlivost	8 x 10 ⁵ cps/s (10μg/l)	8 x 10 ⁵ cps/s (10μg/l)

10.3 Měření koncentrací rtuti

Z důvodu nízkého bodu varu rtuti se měřila její koncentrace ve vzorcích na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru, vyvinutém a vyráběném v ČR. Přístroj AMA 254 (Altec, ČR) je také součástí vybavení Laboratoře geologických ústavů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Využívá se pro stanovení celkového obsahu rtuti v pevných i kapalných vzorcích bez potřeby předchozí úpravy vzorku (rozkladu, separace). Dávkovaný vzorek měl váhu přibližně 300 mg. Kvalita získaných dat byla zkontrolována použitím standardního referenčního materiálu CRM 1633b (NIST, USA).

10.4 Měření izotopů olova

Měření izotopů olova bylo provedeno na všech vzorcích a na vybraných vzorcích pro jednotlivé frakce získané metodikou sekvenční extrakční analýzy BCR.

Měření bylo provedeno na stejném přístroji Thermo Scientific X-series II (Německo) za obdobných analytických podmínek jako při předchozím měření koncentrací prvků. Data byla získána v módu měření peak jumping s 3 body na píku s celkovou citlivostí 8×10^5 cps/s ($10 \mu\text{g/l}$). Celková doba měření byla 10×30 s (Tab. 9.). Korekce měření byla provedena na referenčním standardu SRM 981 (NIST, USA). Správnost metodiky byla zkontrolována referenčním standardem USGS BCR-2 (Basalt).

Výluhy ze sekvenční extrakce byly v prvním a druhém kroku ředěny 20x a ve třetím a čtvrtém kroku 50x, za účelem poklesu obsahu solí ve výluhu pod 2 g/l .

10.5 Sekvenční extrakční analýza

BCR sekvenční extrakční analýza použitá k zjištění forem výskytu Pb v hnědém uhlí byla pro účely této práce provedena následovně:

V prvním kroku bylo do PE lahvičky k 1 g vzorku uhlí přidáno 40 ml $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny octové. Následně se roztok při teplotě $22 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ třepal po dobu 16 h přes noc. Extrakt byl separován centrifugací při 3000 g po dobu 20 min a převeden do PE lahvičky.

V druhém kroku bylo ke zbytku z kroku prvního přidáno 40 ml $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxylamin hydrochloridu upraveného na pH $1,5$. Vzorek byl při teplotě $22 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ třepán po dobu 16 h přes noc. Separován a převeden stejným způsobem jako v kroku 1.

Ve třetím kroku bylo 10 ml peroxidu vodíku přidáno po malých dávkách a to z důvodu zamezení ztráty vzorku způsobené případným vznikem bouřlivé reakce. Následně se roztok zahřál na $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a po dobu 1 h byl dále zahříván. Po částečném odpaření na 3 ml se znovu přidalo 10 ml 30% peroxidu vodíku a vzorek byl stejnou dobu za stejné teploty znovu zahříván. Po odpaření na 1 ml roztoku se přidalo 50 ml $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ octanu amonného. Výsledný roztok byl při teplotě $22 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ třepán po dobu 16 h přes noc. Extrakt byl separován a převeden stejným způsobem jako v kroku 1.

Ačkoliv čtvrtý krok není součástí protokolu BCR extrakce, byl proveden pomocí lučavky královské $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ ($1:3$). Zbytek vzorku z kroku 3 byl kvantitativně převeden pomocí 3 ml deionizové vody (případně pomocí kyselin obsažených v lučavce např. 6 M HCl) z PE lahvičky do 50 ml varné baňky. Následně se přidalo $7,5 \text{ ml}$ 6 M HCl a $2,5 \text{ ml}$ 14 M HNO_3 . Roztok se nechal přes noc ustát. Následující den byl pod zpětným chladičem vařen po dobu 2 h . Po ochlazení byl vzorek převeden do 50 ml odměrné baňky, doplněn DI vodou po rysku a převeden do PE lahvičky.

Blankové vzorky pro kontrolu správného provedení metodiky prošly stejným procesem pro každý krok analýzy za použití stejných činidel.

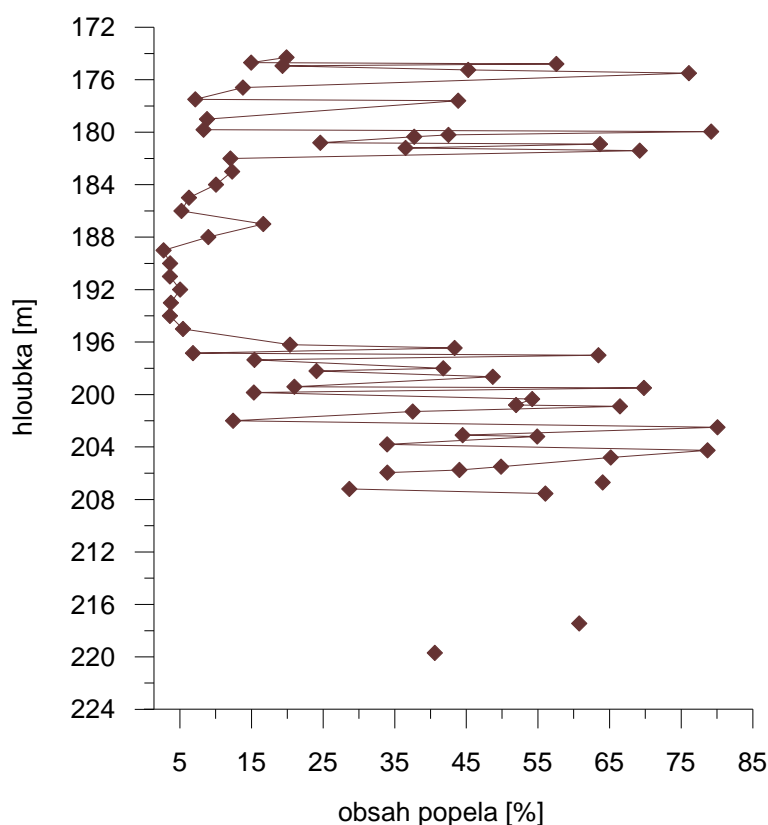
Kvalita získaných dat byla zkontrolována použitím standardních referenčních materiálů a to SRM 1632b (Bituminous coal, NIST, USA) a SRM 2711 (Soil, NIST, USA).

Připravené výluhy pro měření obsahu Pb v jednotlivých frakcích byly naředěny tak, aby celkový obsah solí nepřekračoval 2 g/l a následně byly analyzovány hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem.

11. VÝSLEDKY

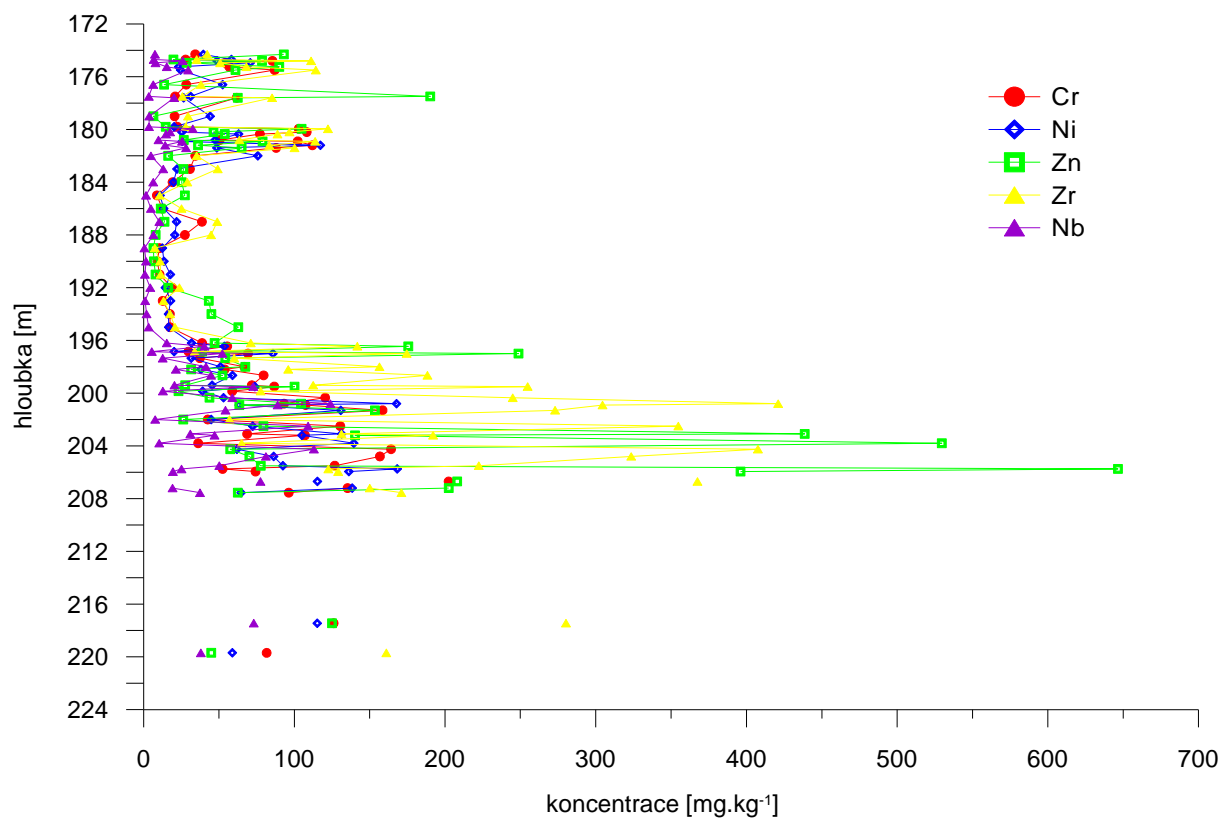
11.1 Obsah popela a stopových prvků v uhlí

Výsledky obsahu popela v závislosti na hloubce jsou uvedené v Tab.10., jejich znázornění je vyobrazeno na Obr. 2. Procentuální obsah popela se pohyboval v rozmezí 3 – 80%. Nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku č. 49 reprezentujícího hloubku 202,00 – 202,50 m. Nejnižší hodnota byla naměřena u vzorku č. 26 reprezentujícího hloubku 188,00-189,00 m. Uhelnu sloj lze podle obsahu popela z vertikálního pohledu rozdělit do tří úseků. První úsek představuje svrchní část sloje od 173,95 – 181,40 m s průměrným obsahem popela 37%. Druhý úsek sloje, který představuje střední část nejkvalitnější sloje od hloubky 181,40 – 196,20 m, je výrazný snížením průměrného obsahu popela pod 10% a třetí úsek spodní části sloje od 196,20 – 219,70 m s průměrným obsahem popela 45%.

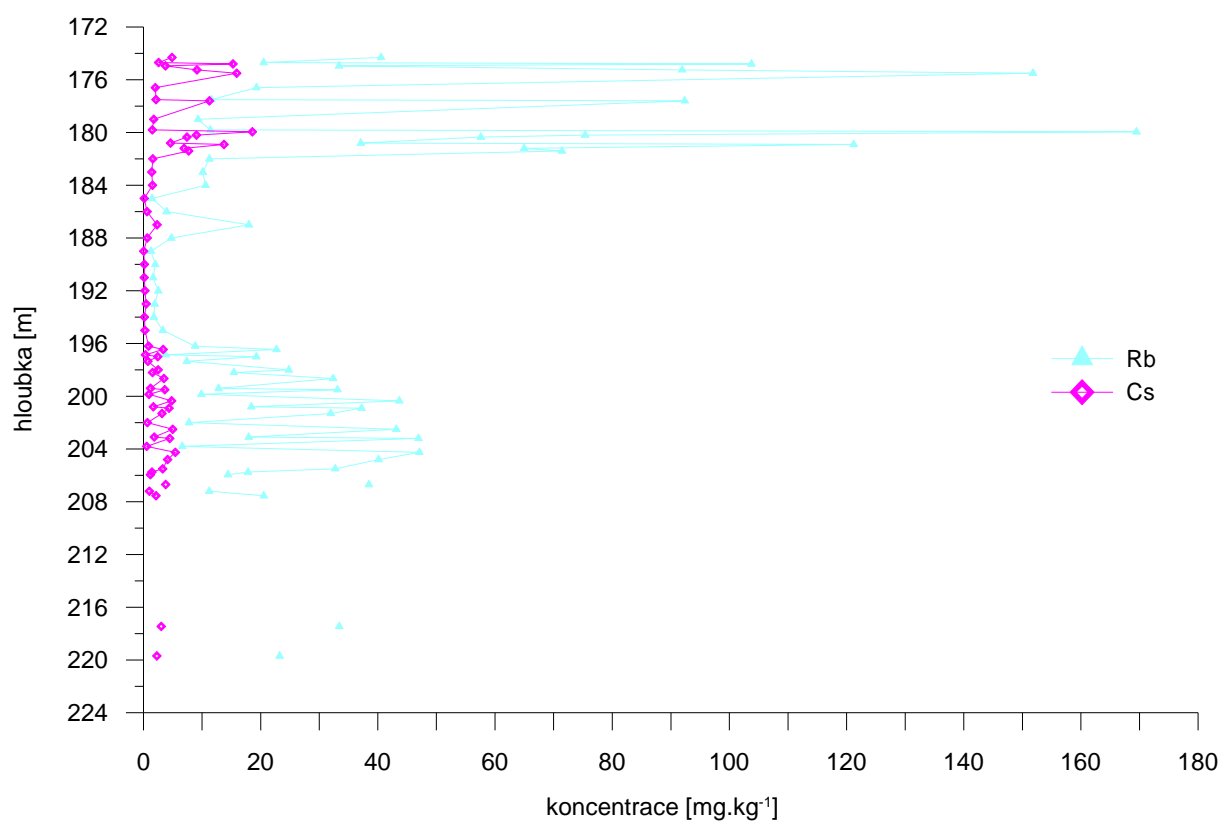


Obr. 4. Průběh obsahu popela v závislosti na hloubce.

Data koncentrací všech měřených prvků (s výjimkou Pb) ve vzorcích hnědého uhlí jsou uvedena v příloze II. Trend vývoje prvků Nb, Zr, Zn, Cr, Ni a Rb, Cs v závislosti na hloubce je zobrazen na Obr. 3. resp. Obr. 4.



Obr. 5. Průběh koncentrace prvků Cr, Ni, Zn, Zr a Nb v závislosti na hloubce.



Obr. 6. Průběh koncentrace prvků Rb a Cs v závislosti na hloubce.

Data celkových koncentrací Pb v závislosti na hloubce ve vzorcích uhlí jsou uvedena v Tab. 10. Celková koncentrace olova v hnědém uhlí dosahovala hodnot v rozmezí 0,25 – 78,84 mg·kg⁻¹. Nejnižší hodnota byla naměřena u vzorku č. 26 reprezentujícího hloubku od 188,00 – 189,00 m s obsahem popela 2,7 %. Nejvyšší hodnota celkové koncentrace Pb byla naměřena u vzorku č. 3 reprezentujícího hloubku 174,70 – 174,80 m s obsahem popela 57,6 %.

Tab. 10. Celková koncentrace Pb_(tot) a obsah popela ve vzorcích hnědého uhlí.

Číslo vzorku	Hloubka od [m]	Hloubka do [m]	Pb _(tot) [mg·kg ⁻¹]	RSD [%]	Obsah popela [%]
1	173,95	174,30	14,22	0,59	19,9
2	174,30	174,70	10,98	0,62	15,0
3	174,70	174,80	78,84	0,87	57,6
4	174,80	174,95	15,05	0,12	19,3
5	174,95	175,25	16,48	1,41	45,3
6	175,25	175,50	26,82	0,51	76,1
7	175,50	176,60	16,28	1,27	13,8
8	176,60	177,50	7,03	0,49	7,2
9	177,50	177,60	14,14	0,10	43,9
10	177,60	179,00	8,78	0,83	8,8
11	179,00	179,80	10,93	0,41	8,3
12	179,80	179,95	43,42	0,45	79,2
13	179,95	180,20	20,55	0,46	42,5
14	180,20	180,35	35,98	0,22	37,7
15	180,35	180,80	26,67	0,27	24,6
16	180,80	180,90	21,11	0,38	63,7
17	180,90	181,20	52,94	0,23	36,5
18	181,20	181,40	18,79	0,87	69,2
19	181,40	182,00	23,74	0,62	12,1
20	182,00	183,00	4,54	0,47	12,3
21	183,00	184,00	8,03	0,74	10,1
22	184,00	185,00	2,41	0,88	6,3
23	185,00	186,00	3,74	1,29	5,2
24	186,00	187,00	10,81	0,30	16,6
25	187,00	188,00	4,74	0,33	9,0
26	188,00	189,00	0,25	3,54	2,7
27	189,00	190,00	4,05	0,79	3,7
28	190,00	191,00	6,63	0,76	3,6
29	191,00	192,00	1,38	2,39	5,0
30	192,00	193,00	4,25	0,61	3,8
31	193,00	194,00	0,64	1,05	3,6

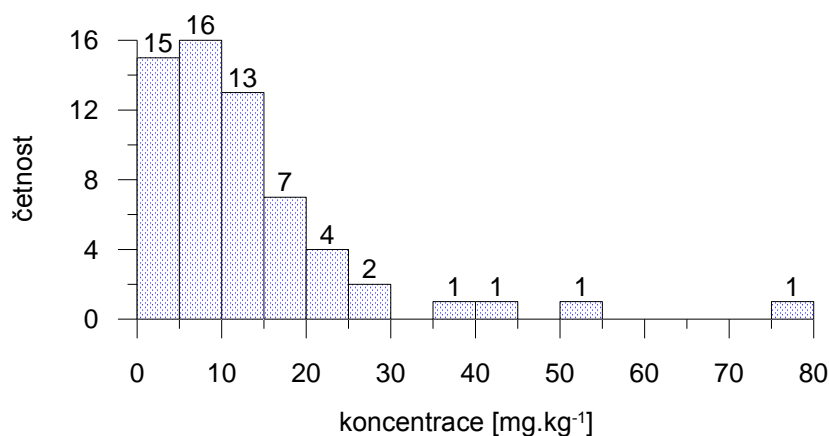
Číslo vzorku	Hloubka od [m]	Hloubka do [m]	Pb _(tot) [mg·kg ⁻¹]	RSD [%]	Obsah popela [%]
33	195,00	196,20	2,67	0,80	20,4
34	196,20	196,45	6,95	0,47	43,4
35	196,45	196,85	1,36	2,30	6,8
36	196,85	197,00	7,93	0,44	63,4
37	197,00	197,35	2,81	1,18	15,4
38	197,35	198,00	8,11	1,30	41,8
39	198,00	198,20	4,51	1,68	24,1
40	198,20	198,65	8,28	1,18	48,7
41	198,65	199,40	4,94	0,89	21,0
42	199,40	199,50	10,06	0,05	69,8
43	199,50	199,85	4,45	0,72	15,4
44	199,85	200,35	15,60	1,19	54,2
45	200,35	200,80	13,93	0,54	52,0
46	200,80	200,90	13,04	0,70	66,4
47	200,90	201,30	14,13	0,52	37,5
48	201,30	202,00	5,43	0,81	12,4
49	202,00	202,50	17,63	0,90	80,1
50	202,50	203,10	6,78	0,42	44,5
51	203,10	203,20	12,93	0,71	54,9
52	203,20	203,80	7,23	0,50	33,9
53	203,80	204,25	15,55	0,80	78,7
54	204,25	204,80	12,68	0,43	65,2
55	204,80	205,50	7,38	1,23	49,8
56	205,50	205,75	6,81	0,63	44,0
57	205,75	205,95	6,62	0,94	34,0
58	206,60	206,70	14,72	0,70	64,0
59	207,00	207,20	20,94	0,48	28,7
60	207,20	207,55	6,28	0,78	56,1
61	217,00	217,45	10,38	1,33	60,8
62	219,00	219,70	5,93	0,43	40,6

SRM 1632b naměřená hodnota = $4,06 \pm 0,06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; certifikovaná hodnota = $3,67 \pm 0,26^* \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

SRM 1635 naměřená hodnota = $2,0 \pm 0,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; certifikovaná hodnota = $1,9 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

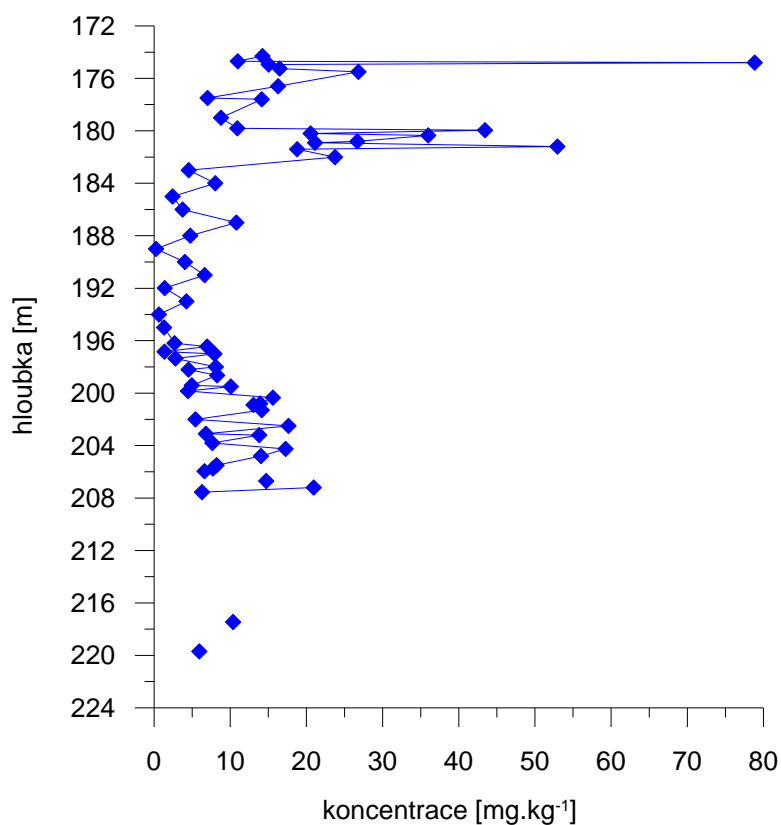
* referenční hodnota

Z rozdělení četností naměřených celkových koncentrací Pb (Obr. 5.) je zřejmé, že více jak 90% vzorků nedosahuje hodnot celkové koncentrace Pb vyšších než $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Přitom u 32 vzorků z 62 celková koncentrace Pb dosahuje hodnot pouze do $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Obr. 7. Histogram celkových koncentrací Pb.

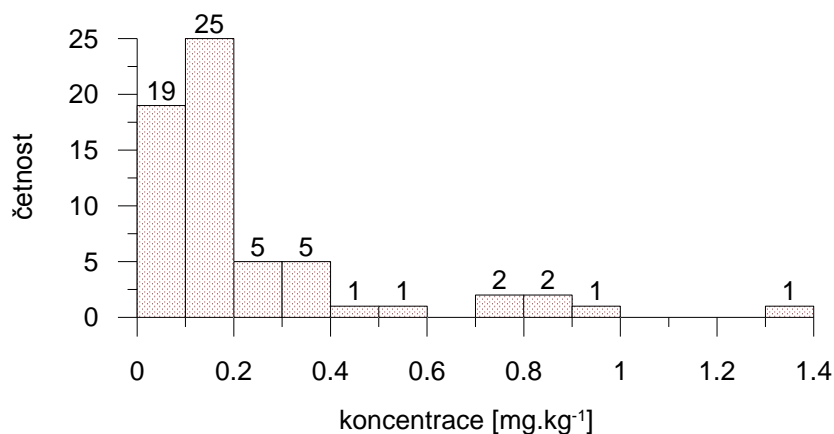
Průběh celkové koncentrace Pb se změnou hloubky je zobrazen na Obr. 6. Nejvyšších hodnot celkové koncentrace Pb dosahuje horní část sloje do hloubky 181,40 m. Od této hloubky klesá hodnota celkové koncentrace Pb pod 10 mg·kg⁻¹ s mírným nárůstem od hloubky 199,85 m.



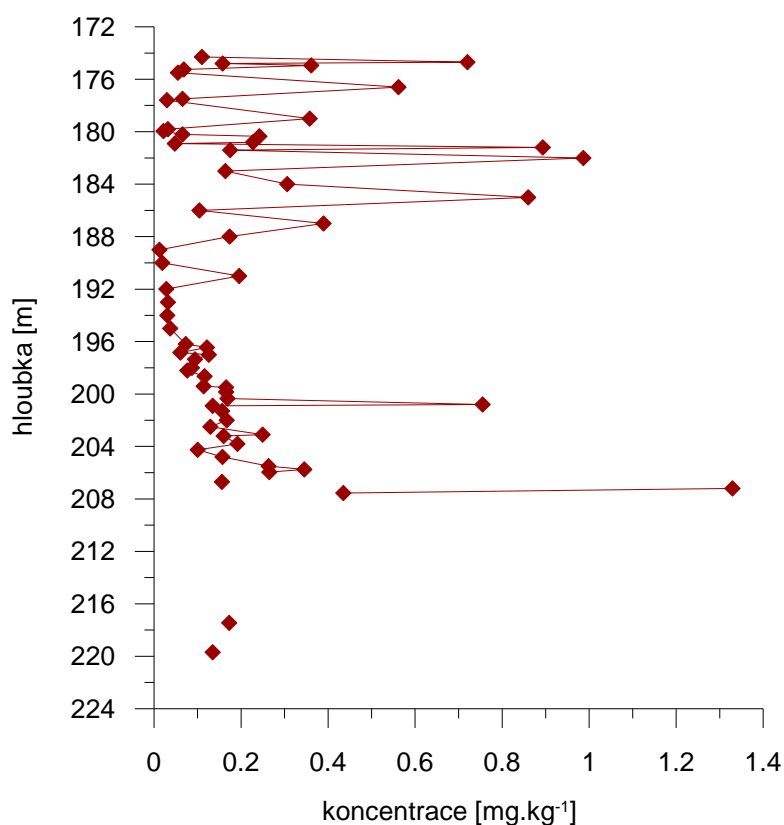
Obr. 8. Průběh koncentrace Pb v závislosti na hloubce.

Výsledky koncentrací Hg ve vzorcích jsou uvedeny v příloze III. Koncentrace Hg v uhlí dosahovala hodnot v rozmezí 0,01 – 1,33 mg·kg⁻¹. Nejnižší hodnota koncentrace Hg byla změřena u vzorku č. 26 reprezentujícího hloubku 188,00 – 189,00 s obsahem popela 2,7 %. Nejvyšší hodnota byla změřena u

vzorku č. 59, který reprezentuje hloubku 207,00 – 207,20 m s obsahem popela 28,7 %. Z histogramu koncentrace Hg (Obr. 7.) vidíme, že u většiny vzorků koncentrace Hg nepřesahuje hodnotu $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Průběh koncentrace Hg s hloubkou je znázorněn na Obr. 8. Vyšší hodnoty koncentrace Hg byly naměřeny ve svrchní části sloje.



Obr. 9. Histogram koncentrací Hg.



Obr. 10. Průběh koncentrace Hg se změnou hloubky.

11.2 Izotopové poměry olova v uhlí

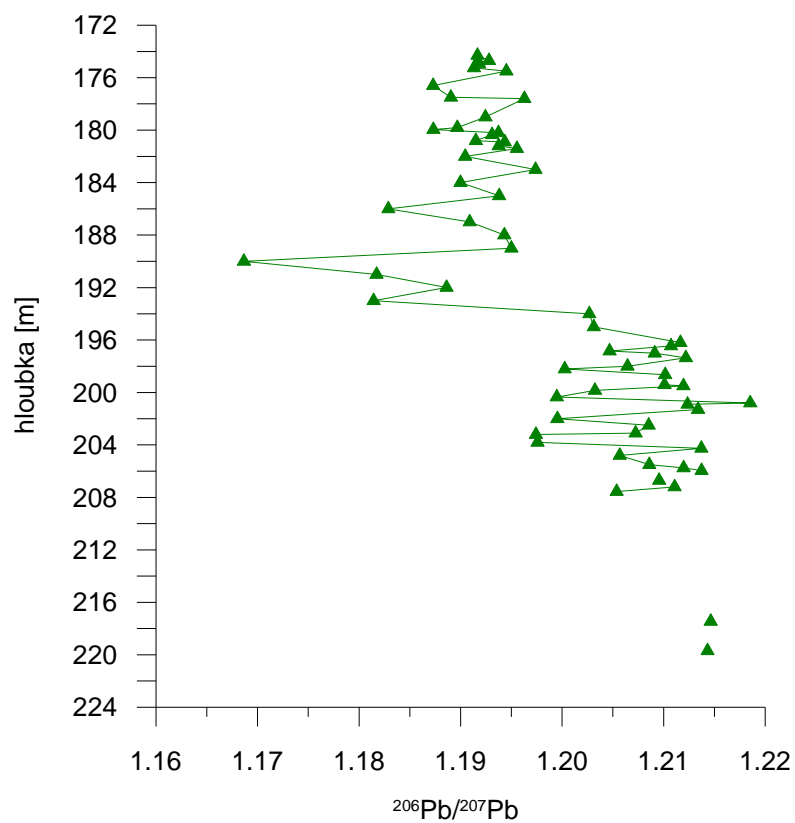
Izotopové složení Pb studovaných vzorků je uvedeno v Tab. 11. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se ve vzorcích hnědého uhlí pohyboval v rozmezí 1,169 – 1,219, přitom nejvíce zastoupen byl poměr v rozmezí 1,19 – 1,20. Poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ byl naměřen v intervalu 2,047 – 2,093, s největším zastoupením poměru v intervalu 2,07 – 2,08.

Tab. 11. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ naměřené ve vzorcích hnědého uhlí.

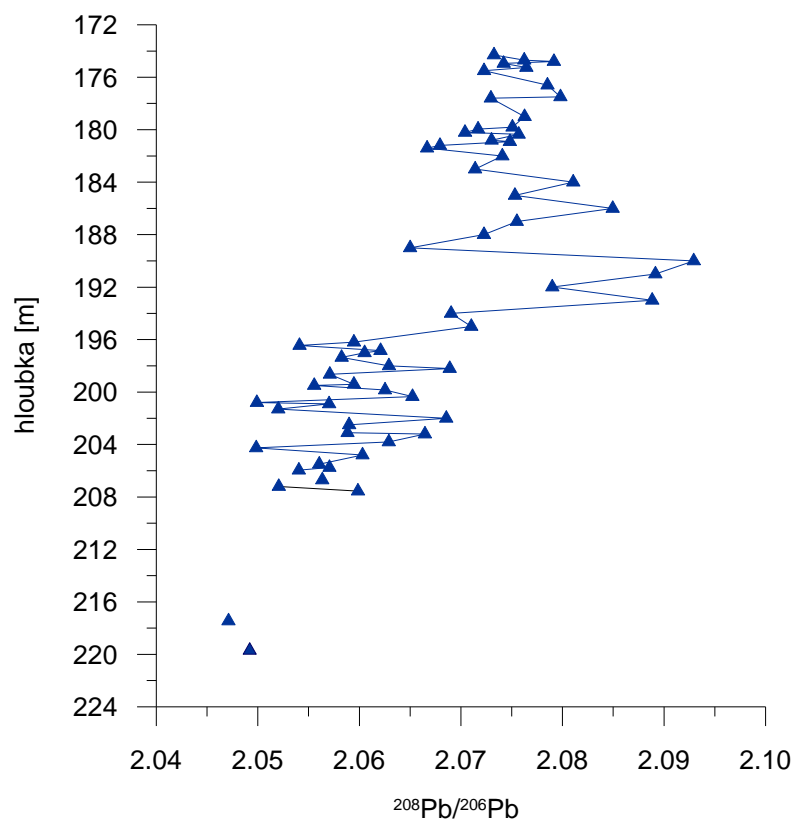
Číslo vzorku	Hloubka od [m]	Hloubka do [m]	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	RSD [%]	$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	RSD [%]
1	173,95	174,30	$1,192 \pm 0,003$	0,26	$2,073 \pm 0,006$	0,28
2	174,30	174,70	$1,193 \pm 0,004$	0,36	$2,076 \pm 0,006$	0,27
3	174,70	174,80	$1,192 \pm 0,003$	0,27	$2,079 \pm 0,004$	0,17
4	174,80	174,95	$1,192 \pm 0,002$	0,20	$2,074 \pm 0,005$	0,24
5	174,95	175,25	$1,191 \pm 0,002$	0,19	$2,076 \pm 0,005$	0,26
6	175,25	175,50	$1,195 \pm 0,002$	0,21	$2,072 \pm 0,005$	0,23
7	175,50	176,60	$1,187 \pm 0,004$	0,30	$2,079 \pm 0,004$	0,18
8	176,60	177,50	$1,189 \pm 0,005$	0,42	$2,080 \pm 0,008$	0,37
9	177,50	177,60	$1,196 \pm 0,003$	0,27	$2,073 \pm 0,005$	0,26
10	177,60	179,00	$1,192 \pm 0,003$	0,23	$2,076 \pm 0,007$	0,33
11	179,00	179,80	$1,190 \pm 0,005$	0,41	$2,075 \pm 0,006$	0,27
12	179,80	179,95	$1,187 \pm 0,003$	0,21	$2,072 \pm 0,004$	0,20
13	179,95	180,20	$1,194 \pm 0,003$	0,26	$2,070 \pm 0,005$	0,25
14	180,20	180,35	$1,193 \pm 0,004$	0,30	$2,076 \pm 0,009$	0,44
15	180,35	180,80	$1,192 \pm 0,003$	0,26	$2,073 \pm 0,004$	0,20
16	180,80	180,90	$1,194 \pm 0,003$	0,23	$2,075 \pm 0,007$	0,32
17	180,90	181,20	$1,194 \pm 0,004$	0,36	$2,068 \pm 0,004$	0,20
18	181,20	181,40	$1,196 \pm 0,002$	0,18	$2,067 \pm 0,004$	0,18
19	181,40	182,00	$1,190 \pm 0,003$	0,25	$2,074 \pm 0,005$	0,25
20	182,00	183,00	$1,197 \pm 0,003$	0,29	$2,071 \pm 0,006$	0,30
21	183,00	184,00	$1,190 \pm 0,002$	0,19	$2,081 \pm 0,004$	0,19
22	184,00	185,00	$1,194 \pm 0,006$	0,47	$2,075 \pm 0,005$	0,26
23	185,00	186,00	$1,183 \pm 0,005$	0,40	$2,085 \pm 0,005$	0,22
24	186,00	187,00	$1,191 \pm 0,004$	0,31	$2,076 \pm 0,006$	0,30
25	187,00	188,00	$1,194 \pm 0,004$	0,34	$2,072 \pm 0,009$	0,44
26	188,00	189,00	$1,195 \pm 0,007$	0,58	$2,065 \pm 0,012$	0,59
27	189,00	190,00	$1,169 \pm 0,005$	0,43	$2,093 \pm 0,009$	0,44
28	190,00	191,00	$1,182 \pm 0,002$	0,18	$2,089 \pm 0,003$	0,16
29	191,00	192,00	$1,189 \pm 0,007$	0,56	$2,079 \pm 0,007$	0,35
31	193,00	194,00	$1,203 \pm 0,009$	0,78	$2,069 \pm 0,011$	0,51
32	194,00	195,00	$1,203 \pm 0,008$	0,69	$2,071 \pm 0,009$	0,45
33	195,00	196,20	$1,212 \pm 0,005$	0,39	$2,059 \pm 0,003$	0,16

Číslo vzorku	Hloubka od [m]	Hloubka do [m]	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	RSD [%]	$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	RSD [%]
34	196,20	196,45	$1,211 \pm 0,005$	0,42	$2,054 \pm 0,008$	0,41
35	196,45	196,85	$1,205 \pm 0,005$	0,38	$2,062 \pm 0,011$	0,51
36	196,85	197,00	$1,209 \pm 0,006$	0,50	$2,061 \pm 0,009$	0,42
37	197,00	197,35	$1,212 \pm 0,004$	0,33	$2,058 \pm 0,008$	0,41
38	197,35	198,00	$1,206 \pm 0,005$	0,43	$2,063 \pm 0,007$	0,34
39	198,00	198,20	$1,200 \pm 0,004$	0,38	$2,069 \pm 0,007$	0,34
40	198,20	198,65	$1,210 \pm 0,003$	0,28	$2,057 \pm 0,007$	0,32
41	198,65	199,40	$1,210 \pm 0,004$	0,31	$2,059 \pm 0,007$	0,32
42	199,40	199,50	$1,212 \pm 0,005$	0,41	$2,056 \pm 0,006$	0,31
43	199,50	199,85	$1,203 \pm 0,004$	0,45	$2,063 \pm 0,005$	0,31
44	199,85	200,35	$1,199 \pm 0,005$	0,38	$2,065 \pm 0,005$	0,25
45	200,35	200,80	$1,219 \pm 0,005$	0,39	$2,050 \pm 0,006$	0,31
46	200,80	200,90	$1,212 \pm 0,003$	0,25	$2,057 \pm 0,005$	0,23
47	200,90	201,30	$1,213 \pm 0,004$	0,31	$2,052 \pm 0,006$	0,28
48	201,30	202,00	$1,200 \pm 0,006$	0,52	$2,069 \pm 0,006$	0,30
49	202,00	202,50	$1,209 \pm 0,002$	0,20	$2,059 \pm 0,005$	0,23
50	202,50	203,10	$1,207 \pm 0,004$	0,30	$2,059 \pm 0,008$	0,36
51	203,10	203,20	$1,197 \pm 0,005$	0,40	$2,066 \pm 0,007$	0,32
52	203,20	203,80	$1,198 \pm 0,004$	0,32	$2,063 \pm 0,009$	0,44
53	203,80	204,25	$1,214 \pm 0,005$	0,43	$2,050 \pm 0,010$	0,47
54	204,25	204,80	$1,206 \pm 0,005$	0,40	$2,060 \pm 0,010$	0,50
55	204,80	205,50	$1,209 \pm 0,004$	0,31	$2,056 \pm 0,008$	0,38
56	205,50	205,75	$1,212 \pm 0,003$	0,29	$2,057 \pm 0,006$	0,29
57	205,75	205,95	$1,214 \pm 0,005$	0,41	$2,054 \pm 0,009$	0,41
58	206,60	206,70	$1,210 \pm 0,002$	0,19	$2,056 \pm 0,007$	0,35
59	207,00	207,20	$1,211 \pm 0,006$	0,46	$2,052 \pm 0,011$	0,53
60	207,20	207,55	$1,205 \pm 0,007$	0,55	$2,060 \pm 0,007$	0,34
61	217,00	217,45	$1,215 \pm 0,005$	0,41	$2,047 \pm 0,011$	0,55
62	219,00	219,70	$1,214 \pm 0,005$	0,38	$2,049 \pm 0,008$	0,36

Ze zobrazení změn izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Obr. 9.) a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Obr. 10.) s hloubkou je zřejmé, že u obou poměrů dochází ke změně trendu v hloubce přibližně 193,00 – 194,00 m (vzorek č. 31). Tato hloubka představuje konec střední nejkvalitnější části sloje určené podle obsahu popelovin. Přitom nad hloubkou 193,00 m se pohybuje poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v intervalu 1,169 – 1,197 a poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v intervalu 2,065 – 2,093. Pod hloubkou 193,00 m se poměr zvyšuje pro hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na 1,197 – 1,219 a snižuje pro hodnoty $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na 2,050 – 2,071.

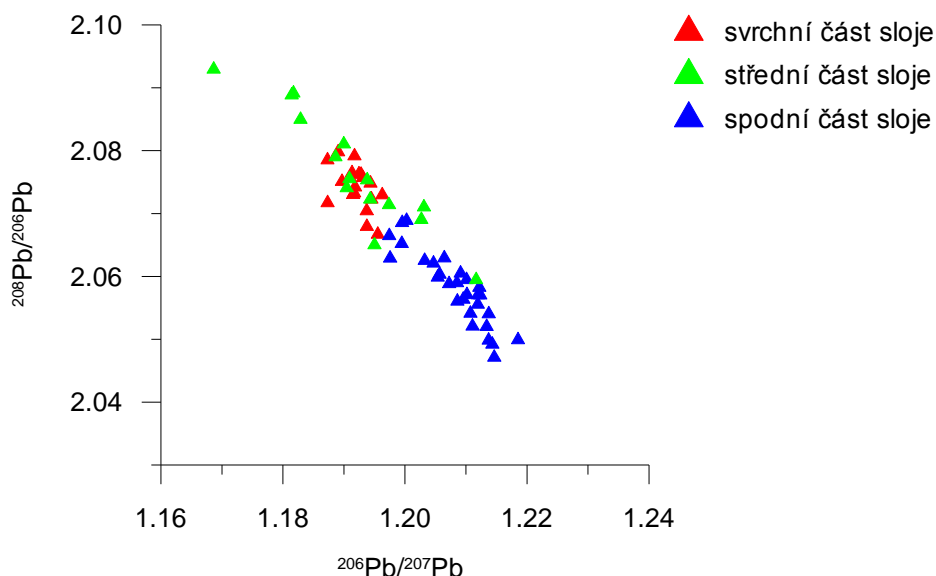


Obr. 11. Průběh izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v závislosti na hloubce.



Obr. 12. Průběh izotopového poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v závislosti na hloubce.

Ze znázornění izotopového složení Pb v diagramu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Obr. 11.) je zřejmé, že svrchní, střední a spodní části sloje, které byly rozděleny na základě obsahu popela, mají navzájem odlišné izotopové složení. U svrchní části sloje dosahují poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ hodnot 1,187 – 1,096 a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ hodnot 2,067 – 2,080. Střední část sloje dosahuje největšího rozpětí hodnot poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,169 – 1,212$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,059 – 2,093$. Nejvyšší poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v intervalu 1,197 – 1,219 a nejnižší poměry $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v intervalu 2,047 – 2,069 představují spodní část sloje.



Obr. 13. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

11.3 Formy olova v uhlí

Na základě výsledků získaných z měření celkové koncentrace Pb, obsahu popela a izotopového složení Pb ve vzorcích uhlí, bylo vybráno 9 vzorků. Tyto vzorky byly vybrány tak, aby reprezentovaly sloj z vertikálního pohledu v celé její hloubce a tak, aby se mezi sebou lišily v koncentraci Pb, obsahu popela a izotopového složení Pb. Podrobné údaje o obsahu Pb, popela a izotopového složení Pb k vybraným vzorkům jsou uvedeny v Tab. 12. Následně byla na těchto vybraných vzorcích provedena BCR sekvenční extrakční analýza k zjištění forem výskytu olova v uhlí.

Tab. 12. Vybrané vzorky určené k provedení BCR extrakce a jejich hodnoty celkové koncentrace $Pb_{(tot)}$, obsahu popela a izotopových poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$.

Číslo vzorku	Hloubka od [m]	Hloubka do [m]	Koncentrace $Pb_{(tot)}$ [$mg \cdot kg^{-1}$]	Obsah popela [%]	$^{206}Pb/^{207}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$
3	174,70	174,80	78,84	57,6	1,192	2,079
6	175,25	175,50	26,82	76,1	1,195	2,072
11	179,00	179,80	10,93	8,3	1,190	2,075
17	180,90	181,20	52,94	36,5	1,194	2,068
21	183,00	184,00	8,03	10,1	1,190	2,081
28	190,00	191,00	6,63	3,6	1,182	2,089
45	200,35	200,80	13,93	52,0	1,219	2,050
47	200,90	201,30	14,13	37,5	1,213	2,052
61	217,00	217,45	10,38	60,8	1,215	2,047

Data získaná změřením koncentrací Pb v jednotlivých frakcích pro vybrané vzorky jsou uvedena v Tab. 13.

Tab. 13. Celková koncentrace $Pb_{(tot)}$ a koncentrace Pb v jednotlivých výluzích BCR extrakce v jednotkách $mg \cdot kg^{-1}$.

Číslo vzorku	3	RSD [%]	6	RSD [%]	11	RSD [%]	17	RSD [%]	21	RSD [%]	28	RSD [%]	45	RSD [%]	47	RSD [%]	61	RSD [%]
$Pb_{(tot)}$ *	78,84	0,87	26,82	0,51	10,93	0,41	52,94	0,23	8,03	0,74	6,63	0,76	13,93	0,54	14,13	0,52	10,38	1,33
1. CH_3COOH	<DL		<DL		<DL		0,41	0,60	0,01	0,92	0,01	4,30	0,07	0,76	<DL	0,03	2,59	
2. $NH_2OH \cdot HCl$	<DL		0,08	1,07	0,20	1,31	16,55	0,60	1,44	0,74	1,13	1,10	2,66	1,92	0,92	0,12	0,89	1,55
3. H_2O_2/CH_3COONH_4	<DL		1,47	1,28	4,25	0,73	4,49	1,31	1,28	1,33	1,10	0,98	<DL		<DL	0,72	0,72	
4. $HNO_3 \cdot HCl$	81,90	1,46	16,56	0,35	2,74	0,48	7,37	0,31	2,79	0,31	<DL		4,99	0,99	3,33	1,05	5,95	0,31
Suma (1+2+3+4)	81,90		18,11		7,19		28,82		5,52		2,24		7,72		4,25		7,59	

* $Pb_{(tot)}$ = celkový rozklad $HF/HClO_4$

<DL – pod detekčním limitem

$DL_{(CH_3COOH)} = 0,006 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $DL_{(NH_2OH \cdot HCl)} = 0,013 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $DL_{(H_2O_2/CH_3COONH_4)} = 0,700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $DL_{(HNO_3 \cdot HCl)} = 0,347 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

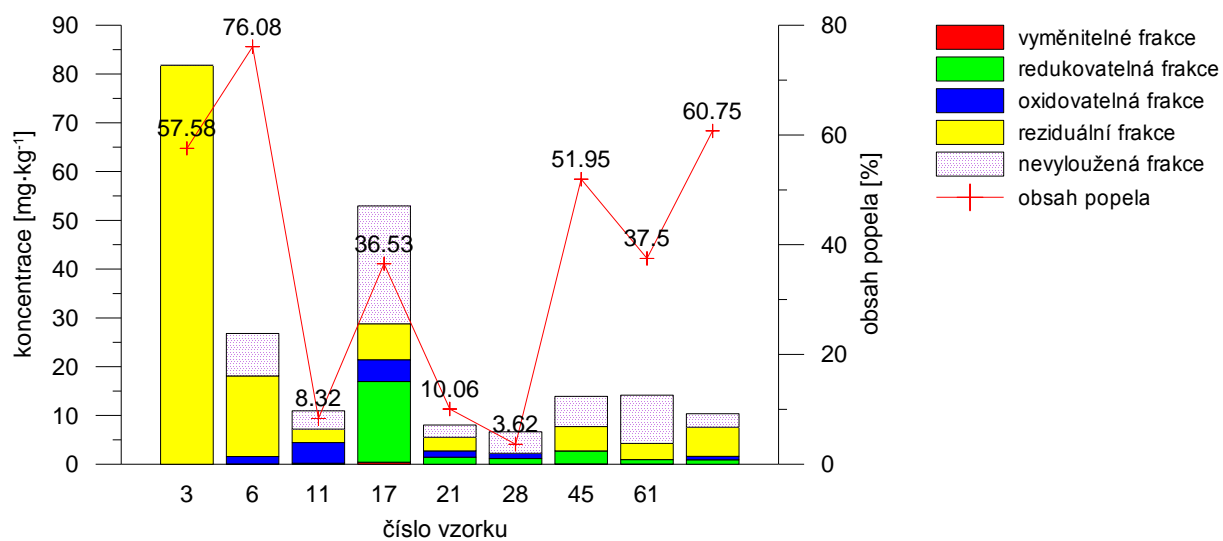
Správnost postupu metodiky BCR byla kontrolována na referenčních standardech SRM 2711 a SRM 1632b (Tab. 14.). Relativní směrodatná odchylka naměřené hodnoty koncentrace Pb v referenčním standardu v porovnání s certifikovanou koncentrací Pb pro SRM 2711 byla 4 % a pro SRM 1632b pod 4 % .

Tab. 14. Porovnání naměřených koncentrací Pb ve výluzích BCR extrakce s certifikovanou koncentrací Pb v referenčním standardu v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

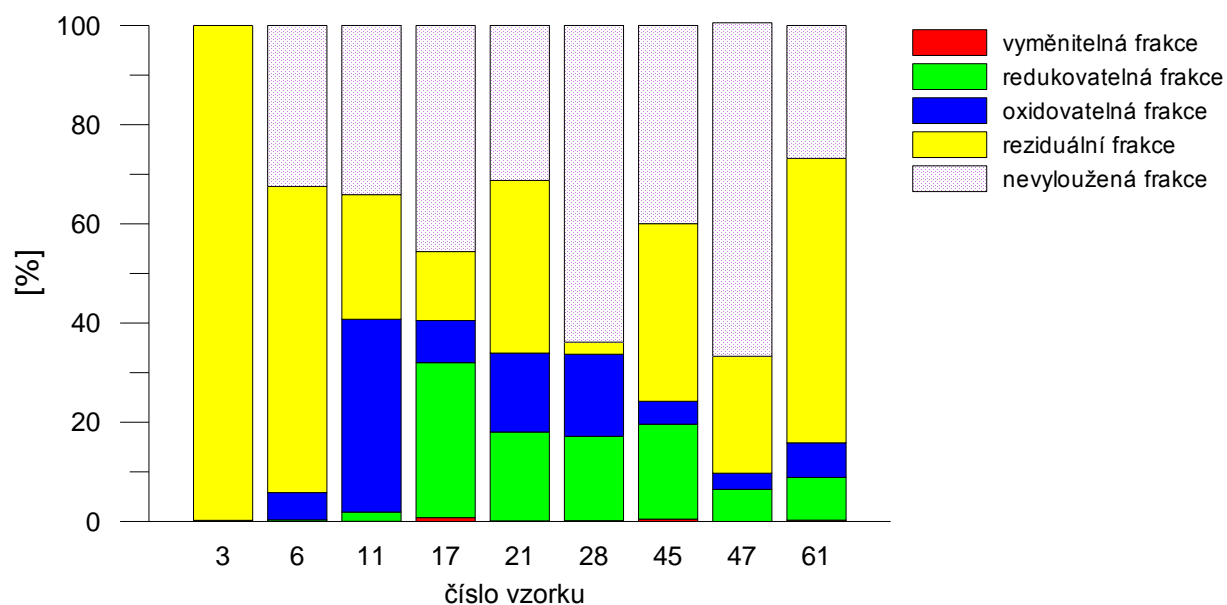
SRM 2711	Pb
změřená hodnota	1209
certifikovaná hodnota	1162 ± 31
SRM 1632b	
změřená hodnota	3,54
certifikovaná hodnota	$3,67 \pm 0,26^*$

* referenční hodnota

Koncentrace Pb ve vybraných vzorcích v absolutních hodnotách jsou zobrazeny na Obr. 12. Sekvenční BCR extrakce rozděluje vyloužené prvky do operativně definovaných frakcí: vyměnitelná frakce (= vodou rozpustná nebo kyselinou rozpustná frakce), redukovatelná frakce, oxidovatelná frakce a residuální frakce. Přestože naměřené koncentrace Pb v referenčních materiálech dosahovaly dobré shody s certifikovanými hodnotami Pb v referenčních materiálech, tak suma koncentrací Pb výluhů BCR extrakce u vybraných vzorků v porovnání s hodnotami celkové koncentrace Pb se zásadně lišily. Rozdíl mezi celkovou koncentrací Pb a sumou koncentrací Pb z výluhů je v této práci označen jako nevytloučená frakce. Procentuální zastoupení jednotlivých frakcí ve zkoumaných vzorcích je zobrazeno na Obr. 13. U většiny vzorků s výjimkou vzorku č. 3 představuje nevytloučená frakce 26 – 45 % z celkového obsahu Pb ve vzorcích. V některých případech (vzorky č. 28 a 45) dosahovala hodnota nevytloučené frakce Pb nad 60 %. Přitom množství procentuálního podílu nevytloučené frakce olova u vzorků rostlo směrem do hloubky. Největší zastoupení Pb v residuální frakci bylo zjištěno u vzorku č. 3 (100 %), 6 (62 %) a 61 (57 %). Nejmenší zastoupení Pb v residuální frakci bylo změřeno u vzorku č. 17 (14 %). Ostatní vzorky měly obsahy Pb v residuální frakci v rozmezí 20 – 35 %. Od vzorku č. 11 se výrazněji objevuje Pb ve frakci redukovatelné i oxidovatelné. Zatímco vzorek č. 11 obsahuje 39 % Pb v oxidovatelné frakci a jenom 2 % v redukovatelné frakci, u následujícího vybraného vzorku č. 17 je tomu zcela naopak. Ten obsahuje 8 % Pb v oxidovatelné frakci a 31 % Pb ve frakci redukovatelné. S hloubkou lze u dalších vzorků pozorovat procentuální pokles podílu oxidovatelné a redukovatelné frakce na celkové koncentraci Pb. U vzorků č. 21 a 28 se jejich podíl vyrovnává a nadále u dalších vzorků s hloubkou klesá, přitom podíl oxidovatelné frakce vůči redukovatelné klesá rychleji. Pouze u vzorku č. 17, 21, 28, 45 a 61 bylo vylouženo Pb ve frakci vyměnitelné, jedná se však o zanedbatelné hodnoty $< 1\%$.



Obr. 14. Absolutní hodnoty koncentrací Pb pro jednotlivé frakce ve zkoumaných vzorcích získané metodou sekvenční BCR extrakce.



Obr. 15. Procentuální zastoupení frací Pb ve zkoumaných vzorcích získané metodou sekvenční BCR extrakce.

11.4 Izotopové poměry olova v jednotlivých frakcích Pb

Data izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ pro jednotlivé frakce získané provedením sekvenční BCR extrakce na vybraných vzorcích jsou uvedena v Tab. 15 respektive Tab. 16.

Tab. 15. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v jednotlivých frakcích BCR extrakce.

Číslo vzorku	3	RSD [%]	6	RSD [%]	11	RSD [%]	17	RSD [%]	21	RSD [%]	28	RSD [%]	45	RSD [%]	47	RSD [%]	61	RSD [%]
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ *	1,192	0,27	1,195	0,21	1,190	0,41	1,194	0,36	1,190	0,19	1,182	0,18	1,219	0,39	1,213	0,31	1,215	0,41
1. CH_3COOH	n.a.		n.a.		n.a.		1,184	0,69	n.a.		n.a.		n.a.		n.a.		n.a.	
2. $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$	n.i.		n.i.		n.i.		1,95	0,23	1,187	0,47	1,193	0,47	1,217	0,37	1,205	0,62	1,209	0,44
3. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$	n.i.		1,186	0,47	1,189	0,37	1,192	0,57	n.i.		n.i.		n.i.		n.i.		n.i.	
4. $\text{HNO}_3.\text{HCl}$	1,193	0,27	1,189	0,20	n.i.		1,192	0,35	1,187	0,41	n.i.		1,216	0,53	1,207	0,56	1,208	0,46

* celkový rozklad HF/HClO_4

n.a. – neanalyzováno

n.i. – nelze interpretovat

Tab. 16. Izotopové poměry $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v jednotlivých frakcích BCR extrakce.

Číslo vzorku	3	RSD [%]	6	RSD [%]	11	RSD [%]	17	RSD [%]	21	RSD [%]	28	RSD [%]	45	RSD [%]	47	RSD [%]	61	RSD [%]
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ *	2,079	0,17	2,072	0,23	2,075	0,27	2,068	0,20	2,081	0,19	2,089	0,16	2,050	0,31	2,052	0,28	2,047	0,55
1. CH_3COOH	n.a.		n.a.		n.a.		2,068	0,38	n.a.		n.a.		n.a.		n.a.		n.a.	
2. $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$	n.i.		n.i.		n.i.		2,068	0,32	2,062	0,32	2,059	0,43	2,037	0,42	2,037	0,42	2,048	0,49
3. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$	n.i.		2,063	0,40	2,062	0,34	2,058	0,38	n.i.		n.i.		n.i.		n.i.		n.i.	
4. $\text{HNO}_3.\text{HCl}$	2,072	0,26	2,063	0,25	n.i.		2,061	0,24	2,064	0,38	n.i.		2,036	0,42	2,046	0,51	2,046	0,34

* celkový rozklad HF/HClO_4

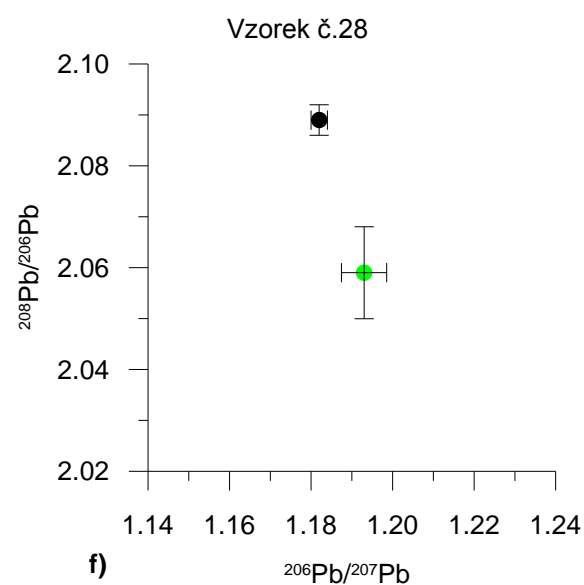
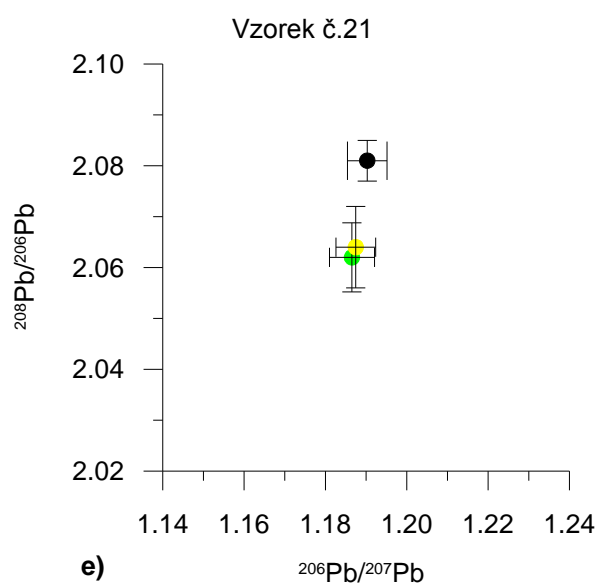
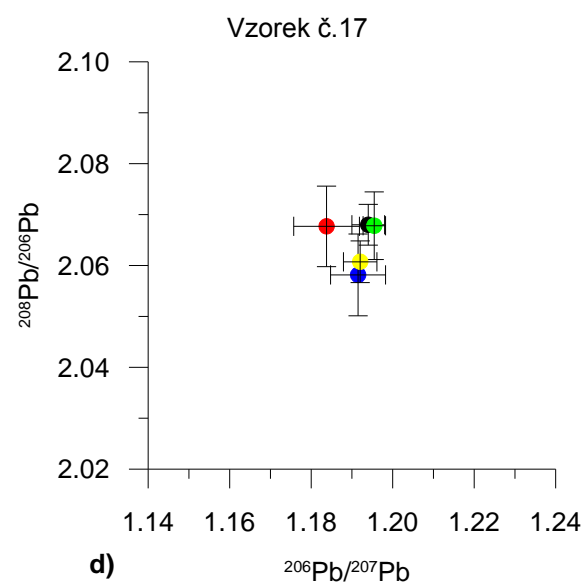
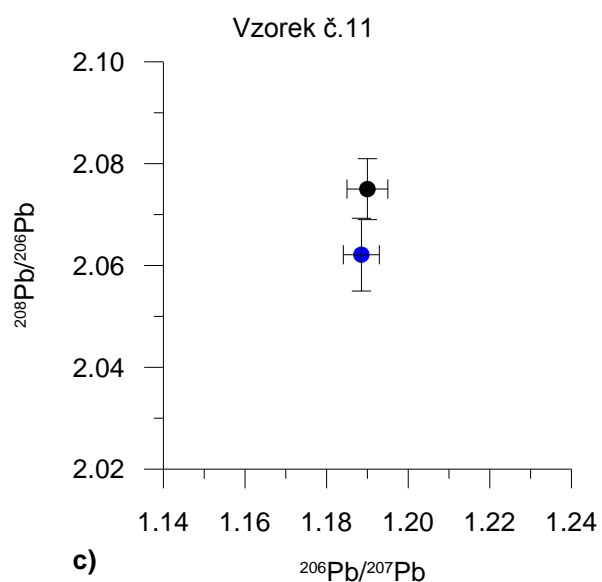
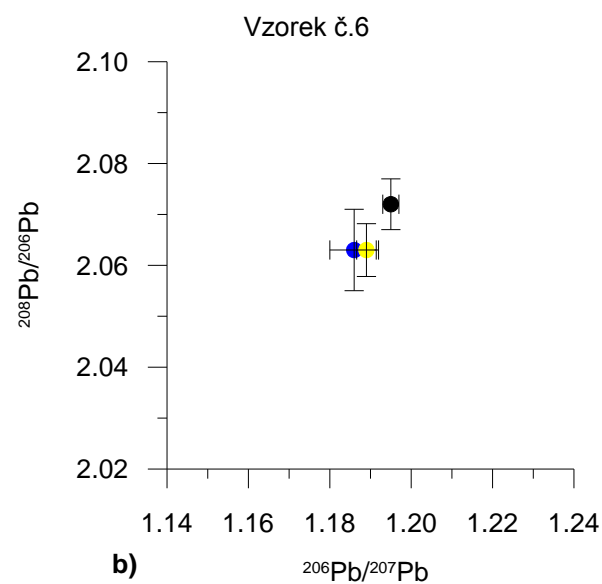
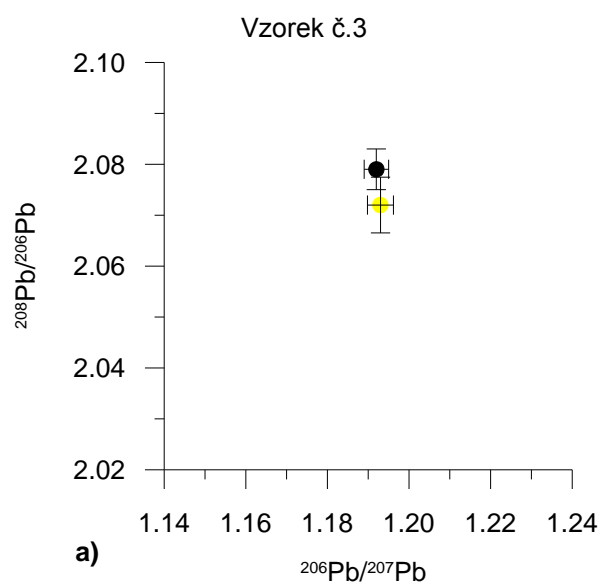
n.a. – neanalyzováno

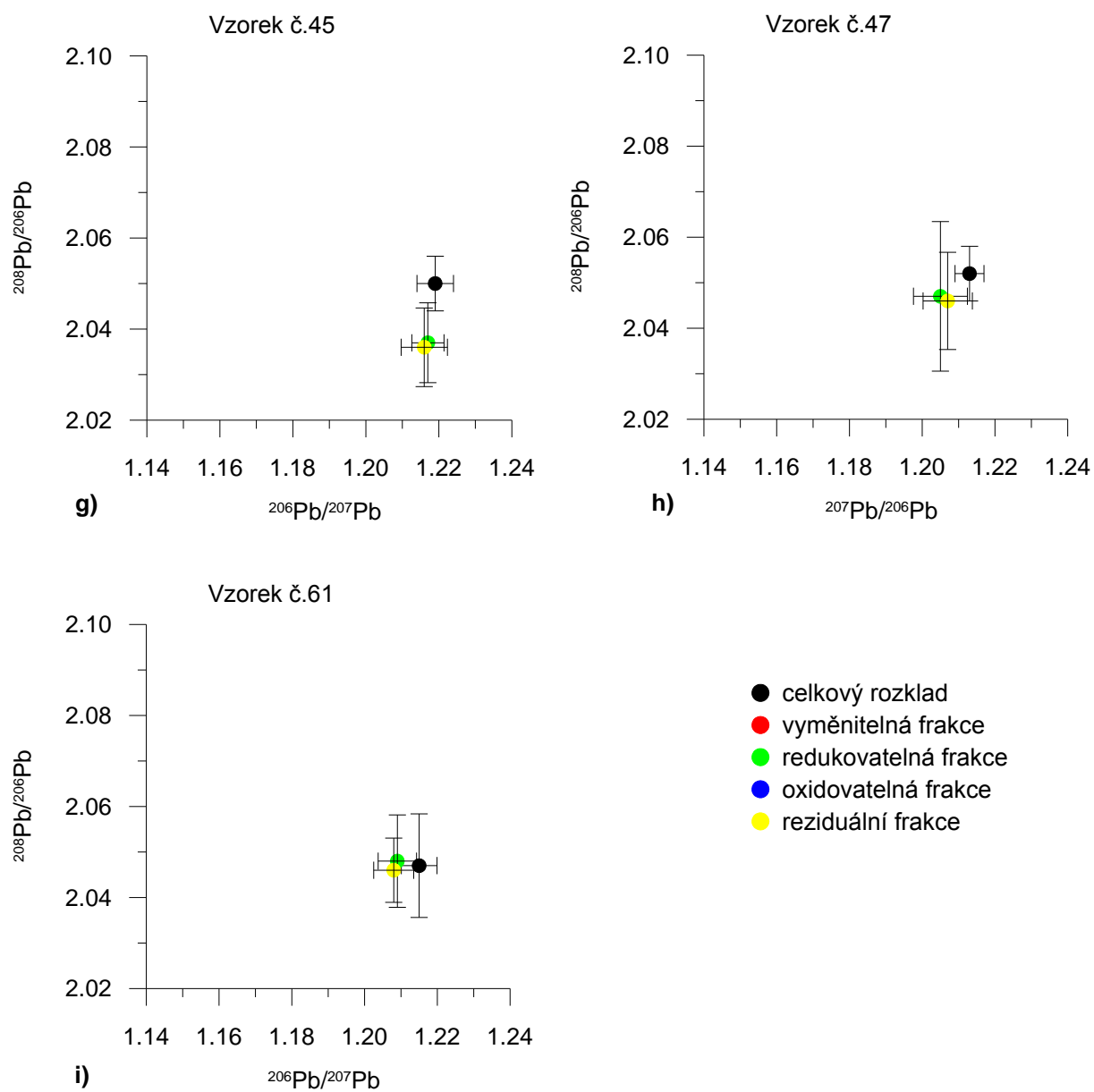
n.i. – nelze interpretovat

Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u vybraných vzorků pro celkový rozklad a zároveň pro jednotlivé frakce BCR extrakce jsou zobrazeny na Obr.14a)-i). Výraznou změnu v hodnotách izotopových poměrů jednotlivých frakcí od izotopových poměrů celkového rozkladu vybraného vzorku lze pozorovat u vzorků č. 21 a 28. U vzorku č. 21 se výrazně liší izotopový poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ redukovatelné frakce ($2,062 \pm 0,007$) i reziduální frakce ($2,064 \pm 0,008$) od izotopového poměru ($2,081 \pm 0,004$) změřeném po celkovém rozkladu vzorku. U vzorku č. 28 se izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ redukovatelné frakce liší od izotopových poměrů celkového rozkladu, přitom u izotopového poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ je rozdíl mnohem výraznější. Pro vzorek č.28 je izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ redukovatelné frakce $1,193 \pm 0,006$, zatímco poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ celkového rozkladu je $1,182 \pm 0,002$. Pro stejný vzorek je poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ redukovatelné frakce $2,059 \pm 0,009$, zatímco u celkového rozkladu dosahuje výrazně vyšší hodnoty $2,089 \pm 0,003$.

Méně výrazné rozdíly izotopových poměrů jednotlivých frakcí od celkového rozkladu vzorku lze pozorovat u vzorků č. 6, 11 a 45. U vzorku č. 6 se liší izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ redukovatelné frakce a reziduální frakce od izotopových poměrů celkového rozkladu. U vzorku č. 11 je znatelný rozdíl pouze u izotopového poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ oxidovatelné frakce od izotopového poměru celkového rozkladu. U vzorku č. 45 se odlišuje izotopový poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ redukovatelné a reziduální frakce od izotopového poměru celkového rozkladu.

U ostatních vzorků (tj. vzorek č. 3, 17, 47 a 61) jsou hodnoty izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ jednotlivých frakcí obdobné hodnotám izotopových poměrů celkového rozkladu.





Obr. 16a) - i). Hodnoty izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u vybraných vzorků pro jednotlivé frakce BCR extrakce.

12. DISKUZE

Bouška a Pešek (1999) uvádějí rozsah obsahu popela v lignitu pocházejících z celého světa v rozmezí 2,06 – 67,00 % s průměrem 20,73 % statisticky spočítaný z 14279 analýz vzorků. Pro vzorky ze severočeské hnědouhelné pánve uvádějí průměrný obsah popela 26,57 % změřený ve 260 vzorcích. Podle Havleny (1964) popelnatost narůstá v Mostecké pánvi od severu k jihu. Z výsledků vyplývá, že obsah popela je značně variabilní i ve vertikálním směru (Obr. 2.). Popel se pohyboval v rozmezí 3 – 80 %. Zvýšené hodnoty popela ve svrchní a spodní části sloje jsou způsobeny příměsí jílových minerálů, které indikují změny prostředí během ukládání rostlinného materiálu.

Podle Elznice, Čapkové a Duška (1998) lze neogenní pánevní sedimenty v mostecké pánvi rozdělit do dvou komplexů (svrchní a spodní), jejichž rozhraní ukazuje na zásadní zvrat v jejím paleogeografickém vývoji, způsobený změnou snosných oblastí. Vymezené rozhraní probíhá napříč komplexem sedimentů pánve, a to jak v jezerních sedimentech, tak v uhelné sloji. Nejkomplikovanější je určování rozhraní mezi oběma komplexy v místech, kde v tu dobu bylo území mostecké pánve pokryto rašeliništi, tedy především na Teplicku a Mostecku, v menší míře na Chomutovsku.

Na charakteru složení pánevních sedimentů se výrazně projevují rozdílné matečné horniny z několika snosných oblastí. Krušnohorské krystalinikum zpravidla poskytuje materiály s relativně nižšími obsahy stopových prvků. Pouze místní nahromadění slíd některých metamorfitů se projevuje lokálně zvýšenými obsahy alkalických kovů (K, Rb, Cs). Sedimenty svrchního paleozoika a svrchní křídý dodávaly materiály převážně s nízkými obsahy stopových prvků, v nichž jsou však zvýšeny obsahy kovů (K, Rb, Cs). Neovulkanity Českého středohoří a Doupovských hor poskytovaly materiály na stopové prvky bohaté. Výrazně zvýšené obsahy Ti, Nb, Zr, Sr, Zn, Ba, Cr, Ni a REE jsou mnohem vyšší i ve srovnání s klarkovými obsahy. Horniny moldanubika a tepelsko-barrandienského krystalinika, ale také domažlického krystalinika se vyznačují rovněž zvýšeným obsahem K, Rb a Cs.

Spodní část pánevního komplexu charakterizují sedimenty původem z místních zdrojů buď v těsném sousedství pánve, příp. z jejího dnešního území nebo nejbližšího okolí. Pelity jsou tvořeny kaolinitickými jílovci s převahou vulkanogenního materiálu, který svým charakterem určuje chemické složení pelitů. Extrémní variabilita spodního komplexu se projevuje v obsazích stopových prvků, a to jak vulkanogenního původu (Ti, Nb, Zr, Sr, Ba a TR) tak i v případě ostatních stopových prvků.

Hlavními znaky svrchního komplexu jsou vysoké obsahy K, Rb, Cs a Mg, naopak vulkanogenní prvky Ti, Nb, Zr, Sr a Ba mají nízké zastoupení. Při vyhodnocování geochemického výzkumu na Mostecku zjistili Elznice, Čapková a Dušek (1993), že pelity nad uhelnou slojí obsahují stopové prvky typické pro svrchní komplex, zatímco spodní přechodové vrstvy uhelné sloje mají stopové prvky typické pro spodní komplex. Hranice mezi oběma komplexy probíhá zřejmě uvnitř sloje. Hledání hranice mezi

oběma komplexy na Mostecku, které v daném případě musíme chápat pouze jako změnu petrografického charakteru popelovin přinášených do uhlotvorných rašelinišť při velkých povodních, se tedy zužuje na střední část hnědouhelné sloje. Z analýz v některých územích např. v širším okolí Bíliny nebo Mostu se ukázalo, že hranice mezi oběma komplexy nebývá vždy ostrá a jednoznačná. V přínosu popelovin do uhlotvorných rašelinišť docházelo místy k dočasnému míchání klastických přínosů charakteristických pro oba typy komplexů, a to ve výškovém intervalu několika metrů. Průběh rozhraní obou komplexů v jednotné a málo popelnaté uhelné sloji na Mostecku není vyřešen. Nadějně je zjištění, že uhelná sloj ve svých pelitických příměsích zachovává typické znaky jednoho nebo druhého komplexu, a to všude tam, kde činí podíl popelovin v uhelné sloji alespoň 10%.

Z výsledků průběhu vulkanogenních prvků Nb, Zr, Zn, Cr a Ni (Obr. 3.) a prvků Rb, Cs (Obr. 4.) s hloubkou publikovaných v této práci lze pozorovat přechod mezi dvěma komplexy. Spodní část sloje je ve svém chemickém složení ovlivněna vulkanickými horninami pocházejícími z Českého středohoří. Ve svrchní části sloje obsah vulkanogenních prvků klesá a zároveň vzrůstá obsah prvků Rb, Cs, které představují vliv svrchního komplexu sedimentů. Změnu snosných oblastí indukují i průběhy izotopových poměrů Pb (Obr. 9. a 10.).

Klarková hodnota Hg (celosvětový průměr koncentrace Hg) v uhlí bez ohledu na stupeň prouhelnění je $0,10 (\pm 0,01) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Yudovich a Ketris, 2005). Pokud vyjádříme klarkovou hodnotu v závislosti na obsahu popela potom černé uhlí má průměrné hodnoty koncentrace Hg $0,87 (\pm 0,08) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a hnědá uhlí $0,62 (\pm 0,06) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Yudovich a Ketris, 2005). Většina uhlí podle Swaine (1990) by měla obsahovat Hg v rozmezí $0,02 - 1,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tab. 11. Koncentrace rtuti v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v uhelných pánvích České republiky (Pešek a kol. 2005).

Pánev	Rozsah	Průměr	Počet vzorků
Severočeská hnědouhelná pánev	-	0,1	1
Sokolovská pánev	0,2-4,9	0,9	28
Jihomoravské lignitová pánev	0,01	0,01	2
Středočeská a Západočeská pánev	0,02-0,08	0,05	14
Česká část hornoslezské uhelné pánve	0,001-0,37	0,008	10
Vnitrosudetská pánev	-	-	-
Podkrkonošská pánev	-	0,01	1
Blanická brázda	0,005	0,005	2
Boskovická brázda	-	-	-
Brandovský relikt			

Výsledky koncentrací Hg v rozpětí $0,01 - 1,33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s průměrnou koncentrací $0,23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ jsou v porovnání s výsledky Pešek a kol. (2005) v některých uhelných pánvích z České republiky nadprůměrné (Tab. 11.). V porovnání s údaji v Bouška a Pešek (1999) rozsah: $0,02 - 0,26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a

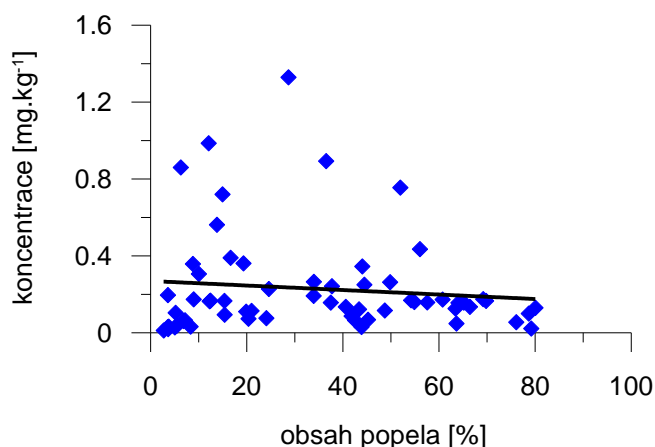
průměr $0,13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ koncentrace Hg z analýz 2066 vzorků je rozsah a průměrná koncentrace Hg naměřená v této práci nadprůměrná.

Rtuť se v uhlí vyskytuje nejméně ve třech formách: vázaná na jíly, organickou hmotu a sulfidy. Finkelman (1980; in Yudovich a Ketris 2005) zjistil, že významná část Hg v uhlí je vázaná na pyrit. Obecně lze říci, že v uhlí s nízkým obsahem síry je méně rtuti, než v uhlí s vyšším obsahem síry. Distribuce Hg v uhlí ovlivňují tedy dva faktory: pyritická síra a obsah popela. Jejich vliv lze těžko odlišit u uhlí s nízkým obsahem popela, kde zvýšení obsahu popela může být způsobeno zvýšením obsahu pyritické síry.

Korelace koncentrací prvků s obsahem popela může sloužit k předběžné informaci o organické nebo anorganické afinitě prvku v uhlí. Vertikální závislost koncentrace Hg na obsahu popela (Obr. 14.) byla provedena použitím obecné rovnice přímky (jednoduchá lineární regrese) a zjištěním korelačního koeficientu (R) jako míry lineární závislosti. Závislost je tím těsnější, čím více se R blíží k hodnotě 1. K prokázání korelace bylo použito jednoduchých kritérií (Šafářová a Řehoř 2006):

- nevýznamná korelace (velmi volný vztah) $R < 0,4$
- významná korelace (prokázaný vztah) $0,4 < R < 0,85$
- silná korelace (velmi těsný vztah) $0,85 < R < 1$

Korelační koeficient pro závislost koncentrace Hg na obsahu popela v hnědém uhlí je $R = -0,11$. Negativní korelace odpovídá organické asociaci rtuti v uhlí. Obdobných výsledků nízké nebo žádné závislosti koncentrace Hg na obsahu popela uvádějí Georgakopoulos a kol. (1995; in Yudovich a Ketris 2005), Block a Dams (1975; Yudovich a Ketris 2005) a Dai a kol. (2005). Oproti tomu Goodarzi a Goodarzi (2004) pozorovali z vertikálního hlediska vysoké koncentrace Hg (2-4krát vyšší než průměrné koncentrace uhelné sloje) ve vrstvách bohatých na popel. Mastalerz a Drobniak (2005) v uhlí z Illinoiské pánve, Indiana (USA) zjistili, že Hg je převážně v asociaci s pyritem především ve vrstvách obsahujících vysoký obsah síry. Ve vrstvách s nízkým obsahem síry objevili negativní korelaci s obsahem popela odpovídajícím organické asociaci rtuti.



Obr. 17. Korelace koncentrace rtuti s obsahem popela

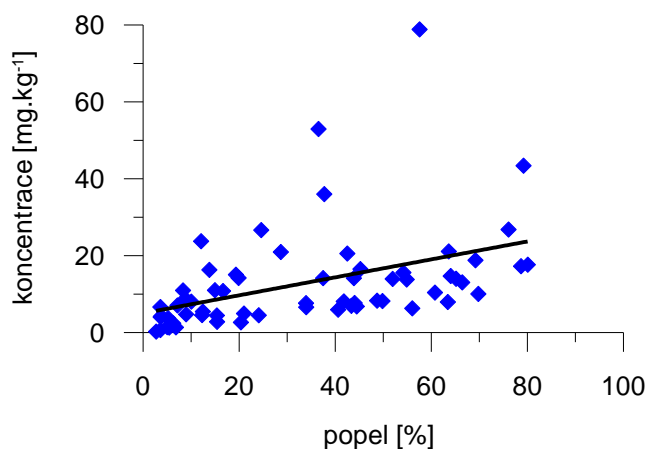
Naměřené koncentrace Pb v rozmezí $0,25 - 78,84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s průměrnou koncentrací $12,77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v této práci jsou v porovnání s obsahy Pb v ostatních uhelných pánvích České republiky (Tab. 12.) podprůměrné. V porovnání s obsahy Pb v lignitech z celého světa, pro které uvádí Bouška a Pešek (1999) rozsah: $0,31 - 39,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; průměr: $11,10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ z 4511 vzorků, je rozsah naměřené koncentrace a průměrné koncentrace Pb ve vzorcích v této práci mírně nadprůměrný.

Tab. 12. Koncentrace olova v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v uhelných pánvích České republiky (Pešek a kol. 2005).

Pánev	Rozsah	Průměr	Počet vzorků
Severočeská hnědouhelná pánev	3-16	9	106
Sokolovská pánev	0,3-88	43	106
Jihomoravské lignitová pánev	3-69	30	5
Středočeská a Západočeská pánev	28-295	151	133
Česká část hornoslezské uhelné pánve	19-266	129	329
Vnitrosudetská pánev	15-9,550	980	7
Podkrkonošská pánev	111-1,700	905	3
Blanická brázda	19-44	32	2
Boskovická brázda	-	27	1
Brandovský relikt	-	1,500	5

Vertikální závislost koncentrace Pb s obsahem popela (Obr. 15.) v hnědém uhlí, za použití stejného postupu jako u korelace Hg s obsahem popela, vychází $R = 0,42$ odpovídající významné korelaci (prokázanému vztahu). Gürdal (2007) uvádí pozitivní korelaci mezi obsahy olova a popela ($R = 0,81$) indikující anorganickou asociaci olova v uhlí. Podobně vysoký korelační koeficient mezi obsahem Pb a popela v rámci jedné sloje zjistil Díaz-Somoano a kol. (2007) v Asturian pánvi (Španělsko), kde $R = 0,721$. Dai a kol. (2005) zjistili hodnotu $R = 0,31$ pro korelaci obsahu olova s popelem. Song a kol. (2007) zkoumali vertikální variaci různých prvků v uhlí ze severní Číny. Obsah olova se směrem

od stropu k počvě měnil se změnou obsahu popela. Vyšší obsahy olova byly naměřeny ve stropě nebo počvě sloje, což odpovídá anorganické asociaci prvku.



Obr. 18. Korelace koncentrace olova s obsahem popela.

Obecně je olovo považováno za prvek, který je v uhlí v asociaci s minerální složkou. Vyznačuje se chalkofilními vlastnostmi a proto se vyskytuje především v galenitu (PbS). Jsou však známy i významné výskyty v klausthalitu (PbSe). V některých minerálech může tvořit příměsi např. v pyritu (FeS), v silikátech a fosfátech může zastupovat Ba. Olovo má také podobný poloměr jako křemík a draslík, může se tedy nacházet v krystalových mřížkách různých draselných minerálů například v živcích a slídách.

Klika (1998; in Pešek a kol. 2005) určil rozdílné formy olova mezi lignity a černým uhlím. Zjistil, že olovo se váže přednostně v karbonátech, jílových minerálech a sulfidech v černém uhlí Hornoslezské pánve, zatímco v Severočeské hnědouhelné pánvi se olovo váže zejména na pyrit. Ke stejným výsledkům u vzorků hnědého uhlí z Bíliny dospěli Mihaljevič a kol. (2009), kteří uvádějí Pb v asociaci se sulfidy. Z výsledků BCR extrakce provedené v této práci na vybraných vzorcích hnědého uhlí se však výrazný výskyt olova v oxidovatelné frakci vyloužené pomocí činidla octanu amonného, který uvolňuje prvky vázané na sulfidy a na organickou hmotu, nepotvrdil. Pouze u jednoho vzorku č. 11 bylo naměřeno Pb s 39% v oxidovatelné frakci. U ostatní vzorků se podíl oxidovatelné frakce pohyboval pod 17%. Poměrně velký podíl olova v residuální frakci u většiny vzorků 24% - 100% provedený lučavkou královskou naznačuje, že k rozkladu sulfidů mohlo dojít až v této fázi extrakce. Tento fakt by znamenal, že třetí krok v BCR extrakci na rozklad sulfidů v uhlí není dostatečně silný a k rozložení méně rozpustných sulfidů dochází až za přítomnosti lučavky královské. Také výsledky množství nevyloženého olova ukazují, že pseudo-rozklad lučavkou navrhovaný při extrakcích u vzorků sedimentů a půd je nevyhovující. Významné množství silikátů obsažených v uhlí je nevyloveno a proto by bylo vhodné buď přidat pátý krok s cílem rozkladu silikátů ve zbylém residuu

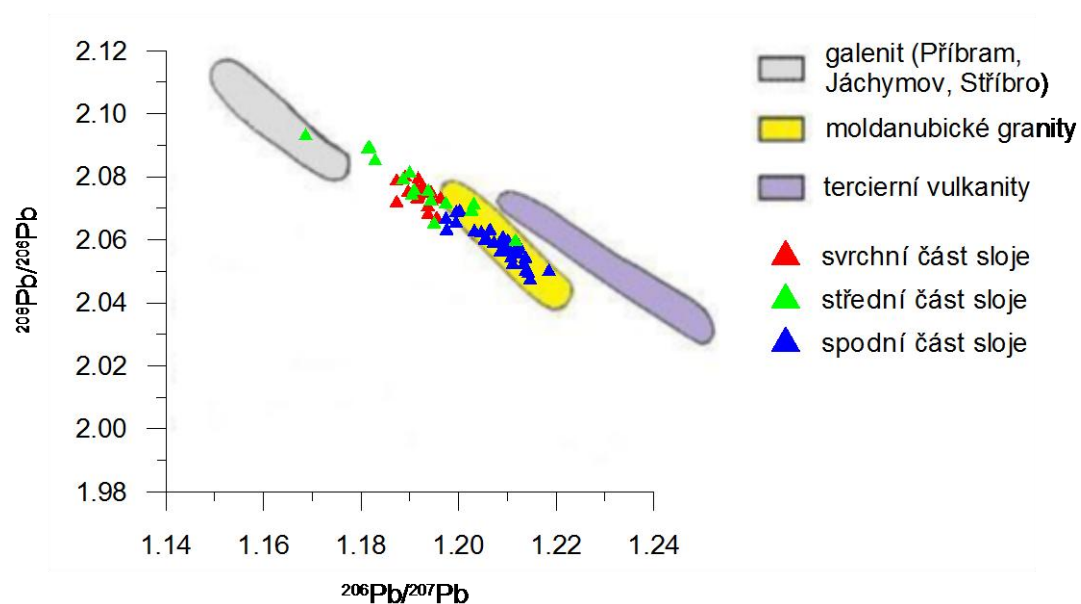
z kroku čtvrtého nebo upravit třetí krok a krok extrakce lučavkou královskou nahradit celkovým rozkladem.

Studium izotopů olova je významné pro určení zdrojů atmosférické depozice Pb, které může pocházet z antropogenních či přírodních zdrojů. Na základě geologického původu olova mají jednotlivé zdroje různé izotopové složení Pb. Tato vlastnost se pak využívá k určení konkrétního zdroje znečištění například porovnáním izotopového složení Pb rud, kontaminantů či kontaminované lokality.

Izotopové složení Pb vzorků hnědého uhlí naměřené v této práci se pohybuje pro poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí 1,169 – 1,219, přitom nejvíce zastoupen byl poměr v rozmezí 1,19 – 1,20. Poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ byl naměřen v intervalu 2,047 – 2,093, s největším zastoupením poměru v intervalu 2,07 – 2,08. Podobná data naměřili Díaz-Somoano a kol. (2007), kteří za účelem rozšíření databáze zkoumali izotopové složení Pb v uhlí různého původu a stupně prouhelnění. Analyzovali vzorky uhlí ze Španělska, Peru, Austrálie, Rumunska, Severní Ameriky, Kanady, Jižní Afriky, Indonésie a Bulharska. Naměřený poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se pohyboval, s výjimkou uhlí pocházejícího z pánve Pedraforca (Španělsko), v rozmezí 1,17 – 1,22 s průměrnou hodnotou $1,20 \pm 0,017$. Poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ naměřili v rozmezí 1,98 – 2,10 pro všechny vzorky uhlí. Nejnížší hodnoty poměrů zjistili u uhlí z Jižní Afriky a pánve Pedraforca (Španělsko). Získaná data porovnali s vývojovou křivkou izotopového složení běžného olova a 13 galenitů různého stáří navržené Stacy a Kramers (1975; in Díaz-Somoano a kol. 2007). Zjistili, že izotopové složení olova v uhlí odpovídá izotopovému složení olova v galenitu podobného stáří. To je v souladu s tím, že galenit vystupuje jako nejběžnější forma olova v uhlí. Podobné izotopové složení Pb zjistili Farnet a kol. (1999) pro uhlí ze Skotska, uhlí z Anglie a Walsu, kde naměřili téměř identické hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ $1,181 \pm 0,011$, respektive $1,184 \pm 0,006$. Mnohem širší rozpětí hodnot $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ udává Díaz-Somoano a kol. (2007) pro uhlí ze Španělska. Pro poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ udává hodnoty v rozmezí 1,94 – 2,11.

Porovnání izotopového složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ naměřeného v této práci s izotopovým složením možných zdrojů olova v uhlí je zobrazeno na Obr. 16. K porovnání byly použity hodnoty izotopových poměrů ložisek galenitu z oblasti Příbrami, Jáchymova a Stříbra, které dosahují hodnot $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,15 – 1,202$ (Legierski a Vaněček 1967; in Mihaljevič a kol. 2008), moldanubického plutonu s hodnotami $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,19 – 1,23$ a terciérních vulkanitů a jejich hydrotermálních galenitů s hodnotami $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,206 – 1,25$ (Legierski a Vaněček 1967; Wörner a kol. 1986; in Mihaljevič a kol. 2008). Na Obr. 16. vidíme, že vzorky hnědého uhlí mají izotopové složení Pb ovlivněné galenitem z hydrotermálních polymetalických ložisek a moldanubickým plutonem i terciérními vulkanity. Přitom spodní část sloje je zcela výhradně ovlivněna moldanubickým granitem případně terciérními vulkanity. Střední část sloje má největší rozpětí izotopových poměrů. V některých případech je izotopové složení střední části sloje ovlivněno pouze galenitem z hydrotermálních ložisek nebo naopak pouze moldanubickým granitem či terciérními vulkanity, v některých vzorcích však

pozorujeme přínos obou zdrojů k výslednému izotopovému složení. Tento poslední případ charakterizuje i svrchní část sloje, jejíž izotopové složení Pb se nachází mezi izotopovým složením galenitu z hydrotermálních ložisek a moldanubického plutonu případně terciérních vulkanitů.



Obr. 19. Hodnoty izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (převzato a upraveno z Mihaljevič a kol. 2008).

13. ZÁVĚR

Ve vzorcích hnědého uhlí pocházejících z vertikálního vrtu v oblasti lomu Bílina byla potvrzena anorganická forma výskytu olova v uhlí. Použitím metody sekvenční BCR extrakce byla u vzorků zjištěna forma výskytu olova především ve frakci residuální nebo ve frakci, která nebyla vyloužena (nevyloužená frakce). Residuální frakce představuje olovo vázané v nesilikátových minerálech, zatímco frakce nevyloužená představuje olovo vázané v silikátových minerálech. Metodou sekvenční BCR extrakce nebyla potvrzena převládající forma výskytu olova ve frakci oxidovatelné, jejíž cílové fáze při loužení představují sulfidy a organická hmota. Výskyt olova v residuální frakci se u vzorků zvyšoval směrem do hloubky, zatímco u residuální frakce tomu bylo naopak. Od vzorku č. 11 se výrazněji objevuje Pb ve frakci redukovatelné i oxidovatelné. S hloubkou lze u dalších vzorků pozorovat procentuální pokles podílu oxidovatelné a redukovatelné frakce na celkové koncentraci Pb.

Hodnoty izotopové složení Pb hnědého uhlí dosahují širokého intervalu. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se ve vzorcích hnědého uhlí pohyboval v rozmezí 1,169 – 1,219, přitom nejvíce zastoupen byl poměr v rozmezí 1,19 – 1,20. Poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ byl naměřen v intervalu 2,047 – 2,093, s největším zastoupením poměru v intervalu 2,07 – 2,08. Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ lze rozdělit do dvou intervalů. První interval pro střední část uhelné sloje představující vzorky s průměrným obsahem popela < 10% dosahuje hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,169 - 1,212. Pro druhý interval svrchní a spodní části sloje s průměrným obsahem popela > 10 % je poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí 1,187 – 1,219. Izotopové složení olova bylo ve vzorcích hnědého uhlí ovlivněno horninami, jejichž izotopové složení odpovídá izotopovému složení moldanubických granitů, terciérních vulkanitů a hydrotermálních galenitů.

14. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Bouška V., 1977. *Geochemie uhlí*. Academia, Praha. 208 str.
- Bouška V., 1981. *Geochemistry of coal*. Academia, Praha. 288 str.
- Bouška V., Dvořák Z. 1997. *Nerosty Severočeské hnědouhelné pánve*. Dick, Praha. 158 str.
- Bouška V., Pešek J., 1999a. Distribution of elements in the world lignite average and its comparison with lignite seams of the north bohemian and sokolov basin. *Folia Musei Naturalium Bohemiae Occidentalis, Geologica*, 42: 3–50.
- Bouška V., Pešek J., 1999b. Quality parameters of lignite of the North Bohemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite. *International Journal of Coal Geology*, 40: 211–235.
- Dai S., Ren D., Tang Y., Yue M., Hao L., 2005. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China. *International Journal of Coal Geology*, 61: 119–137.
- Demir I., Ruch R.R., Damberger H.H., Harvey R.D., Steele J.D., Ho K.K., 1998. Environmentally critical elements in channel and cleaned samples of Illinois coals. *Fuel*, 77: 95–107.
- Díaz-Somoano M., Kylander M., Weiss D.J., López-Asntón M.A., Suárez-Ruiz I., Martínez- Tarazona M.R., 2007. In: *International Conference on Coal Science and Technology*. Nottingham (Reino Unido), 28-31 agosto de 2007.
- Díaz-Somoano M., Suárez-Ruiz I., Alonso J.I.G., Ruiz Encinar J., López-Antón M.A., Martínez-Tarazona M.R., 2007. Lead isotope ratios in Spanish coals of different characteristics and origin. *International Journal of Coal Geology*, 71: 28–36.
- Elznic A., Čapková Z., Dušek P., 1998. Paleogeografie terciérních sedimentů severočeské pánve. *Sbor. geol. Věd, Geol.*, 48:19–46.
- Ettler V., 2008. Aplikace loužicích metod a jejich interpretace. In: Jelínek E. (ed.) *Moderní analytické metody v geologii*, Praha. 78 str.
- Farmer J.G., Eades L.J., Graham M.C., 1999. The lead content and isotopic composition of British coals and their implications for past and present releases of lead to the UK environment. *Environ. Geochem. Health*, 21: 257–272.

- Finkelman R.B., 1981. Modes of occurrence of trace elements in coal. *US Geol. Surv. Open-file Report*, 81-99, 312 str.
- Finkelman R.B., 1994. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Processing Technology*, 39: 21–34.
- Finkelman R.B., Gross P.M.K., 1999. The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal. *International Journal of Coal Geology*, 40: 91–101.
- Gentzis T., Goodarzi F., 1998. Petrology and geochemistry of subbituminous coals from the Red Deer River Valley, Alberta Plains, Canada. *Energy Sources*, 20: 839–855.
- Goodarzi F., Goodarzi N.N., 2004. Mercury in Western Canadian subbituminous coal—a weighted average study to evaluate potential mercury reduction by selective mining. *International Journal of Coal Geology*, 58: 251–259.
- Gürdal G., 2007. Geochemistry of trace elements in Çan coal (Miocene), Çanakkale, Turkey. *International Journal of Coal Geology*. Article in press.
- Havlena V., 1964. *Geologie uhelných ložisek 2*. Nakladatelství československé akademie věd, Praha. 440 str.
- Hower J.C., Robertson J.D. 2003. Clausthalite in coal. *International Journal of Coal Geology*, 53: 219–225.
- Huggins F.E., 2002. Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal. *International Journal of Coal Geology*, 50: 169–214.
- Chlupáč I., Brozobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2002. *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha. 436 str.
- Komárek M., Ettler V., Chrástný V., Mihaljevič M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environmental International*, 34: 562–577.
- Kvaček Z., 1998. Bílina: a window on Early Miocene marshland environments. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 101: 111–123.
- Laban K.L., Atkin B.P., 1999. The determination of minor and trace element associations in coal using a sequential microwave digestion procedure. *International Journal of Coal Geology*, 41: 351–369.

Li Z., Moore T.A., Weaver S.D., Finkelman R.B., 2001. Crocoite: an unusual mode of occurrence for lead in coal. *International Journal of Coal Geology*, 45: 289–293.

Mastalerz M., Drobníak A., 2005. Vertical variations of mercury in Pennsylvanian coal beds from Indiana. *International Journal of Coal Geology*, 63: 36–57.

Mihaljevič M., 1999. Lead. In: Marshall C.P. (ed.) *Encyclopedia of geochemistry*. Kluwer, Dordrecht. 712 str.

Mihaljevič M., Ettler V., Strnad L., Šebek O., Vonásek F., Drahotka P., Rohovec J., 2009. Isotopic composition of lead in Czech coals. *International Journal of Coal Geology*, 78: 38–46.

Mossop K.F., Davidson Ch.M., 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478: 111–118.

Navrátil T., Rohovec J., 2006. Olovo. *Vesmír*, 85:518–521.

Orem W.H., Finkelman R.B., 2004. Coal formation and geochemistry. In: Mackenzie F.T. (ed.) *Treatise on Geochemistry Vol. 7.*, 2004: 191–222.

Pešek J., Bencko V., Sýkorová I., Vašíček M., Michna O., Martínek K., 2005. Some trace elements in coal of the Czech republic. Environment and health protection implication. *Cent. Eur. J. Publ. Health.*, 13 (3): 153–158.

Quevauviller Ph., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in analytical chemistry*, 17: 289–298.

Rajchl M., Uličný D., 2005. Depositional record of an avulsive fluvial system controlled by peat compaction (Neogene, Most Basin, Czech Republic). *Sedimentology*, 52: 601–625.

Rosecký D., 2008. Coal industry in the Czech republic. In: *11th Coal Geology Conference*, Praha (Česká republika), 2008.

Sahuquillo A., López-Sánchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M., Ure A.M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382: 317–327.

Senior C.L., Zeng T., Che J., Ames M.R., Sarofim A.F., Olmez I., Huggins F.E., Shah N., Huffman G.P., Kolker A., Mroczkowski S., Palmer C., Finkelman R., 2000. Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density. *Fuel Processing Technology*, 63: 215–241.

Song D., Qin Y., Zhang J., Wang W., Zheng Ch., 2007. Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China. *International Journal of Coal Geology*, 69: 179–191.

Sutherland R.A., Tack F.M.G., 2002. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 454: 249–257.

Swaine D.J., 1990. *Trace elements in coal*. Butterworths, London. 278 str.

Swaine D.J., 1994. Trace elements in coal and their dispersal during combustion. *Fuel Processing Technology*, 39: 121–137.

Swaine D.J., 2000. Why trace elements are important. *Fuel Processing Technology*, 65(66): 21–33.

Swaine D.J., Goodarzi F., 1995. *Environmental aspects of trace elements in coal*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht. 312 str.

Szpunar C.B., 1992. *Air Toxic Emissions from the combustion of coal: identifying and quantifying hazardous air pollutants from U.S. coals*. 147 str.

Šafářová M., Řehoř M., 2006. Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit. *Chem. Listy*, 100: 462–466.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844–851.

Van Herreweghe S., Swennen R., Vandecasteele C., Cappuyns V., 2003. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environmental Pollution*, 122: 323–342.

Vassilev S.V., Vassileva Ch.G., 1997. Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology*, 51: 19–45.

Wagner N.J., Hlatshwayo B., 2005. The occurrence of potentially hazardous trace elements in five Highveld coals, South Africa. *International Journal of Coal Geology*, 63: 228–246.

Ward C.R., 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 50: 135– 168.

Whalley C., Grant A., 1994. Assesment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Analytica Chimica Acta*, 291: 287–295.

Yudovich Ya.E., Ketris M.P., 2005. Mercury in coal: a review. Part 1. Geochemistry. *International Journal of Coal Geology*, 62: 107–134.

<http://www.sdascz/showdoc.do?docid=504>, 11.4. 2010.